

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/097532 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/037, 7/004, C08F 2/50, C08G 73/10, C08F 20/20, 283/04, 290/14, 299/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05249

(22) 国際出願日: 2002 年 5 月 29 日 (29.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-163469 2001 年 5 月 30 日 (30.05.2001) JP
特願2001-165933 2001 年 5 月 31 日 (31.05.2001) JP
特願2001-190269 2001 年 6 月 22 日 (22.06.2001) JP
特願2001-214456 2001 年 7 月 13 日 (13.07.2001) JP
特願2001-282645 2001 年 9 月 18 日 (18.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府 大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 好史 (OKADA, Koji) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西 5-1-1 Osaka (JP). 高河原 薫 (TAKAGAHARA, Kaoru) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西 5-1-1 Osaka (JP).

(74) 代理人: 楠本 高義 (KUSUMOTO, Takayoshi); 〒520-0832 滋賀県 大津市 粟津町 4 番 7 号 近江鉄道ビル 5 F 楠本特許事務所 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:

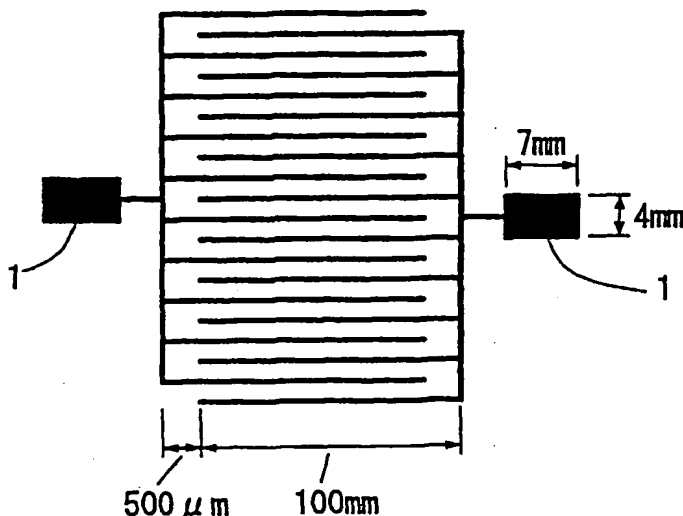
— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE DRY FILM RESIST AND PHOTSENSITIVE COVER RAY FILM USING THE SAME

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、感光性カバーレイフィルム



(57) Abstract: A photosensitive resin composition comprising a soluble polyimide, a compound having a carbon-carbon double bond and a photoreaction initiator and/or photosensitizer as main components; a photosensitive dry film resist using the composition; and a photosensitive dry film resist exhibiting excellent flame retardance. The resin composition affords a photosensitive dry film resist and a photosensitive cover ray film which exhibits good workability, can be developed with an alkaline solution, and satisfy the flame retardancy standard UL94V-0. Further, the film can be directly laminated without the use of an adhesive and is excellent in heat resistance, and thus can be suitably used as a photosensitive cover ray film for a printed board for use in electronic materials, a suspension for a hard disk, and the head portion of a hard disk in a personal computer.



(57) 要約:

本発明は感光性樹脂組成物、およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、さらには優れた難燃性を示す感光性ドライフィルムレジストを提供する。詳しくは、可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、光反応開始剤および/または増感剤を主成分とする感光性樹脂組成物を用いることにより、作業性が良好であり、アルカリ溶液で現像が可能であり、さらにはプラスチック材料の難燃性試験規格UL 94 V-0を満たし得る感光性ドライフィルムレジスト、感光性カバレイフィルムを提供し、接着剤を介さずに直接積層され、耐熱性に優れ、特に電子材料の分野で使用されるプリント基板用あるいは、ハードディスク用サスペンション、パソコンのハードディスク装置のヘッド部分に感光性カバレイフィルムとして好適に用い得る。

明 細 書

感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、感光性カバレイフィルム

技術分野

本発明は感光性樹脂組成物、およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、さらにはプラスチック材料の難燃性試験規格UL 94 V-0を満たす感光性ドライフィルムレジストに関するものであって、特にフレキシブルプリント配線板用の感光性カバレイフィルムに関する。本発明の感光性カバレイフィルムは、接着剤を介さずに直接積層することができ、耐熱性に優れ、特に電子材料の分野で使用されるプリント基板用あるいは、ハードディスク用サスペンション、パソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバレイフィルムとして好適である。

ここで感光性ドライフィルムレジストには、大きく分けて、①銅の回路を形成するためのエッチングレジストの役割を果たした後に最終的には剥離されるフィルム状フォトレジストもあれば、②プリント配線板などの回路の絶縁保護フィルムおよびフィルム状フォトレジストの二つの役割を果たす感光性カバレイフィルムの2種類がある。とくに後者は、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバレイフィルムにも好適である。

背景技術

近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が急速に進んでおり、それに伴い電子部品の小型化や軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する配線板も通常のリジッドプリント配線板に比べ、可撓性のあるフレキシブルプリント配線板（以下、FPCという）が従来にも増して注目され急激に需要を増している。

このFPCには導体面を保護する目的で、表面にカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが貼り合わされている。FPC用カバーレイは、銅貼積層板（以下、CCLという。）を用いて形成されたFPCの導体回路パターンの回路保護あるいは屈曲特性の向上を目的に使用される。

このカバーレイフィルムとしては、従来片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーフィルムを所定の位置に穴あけ加工し、回路を形成したCCLの上に熱ラミネートもしくはプレスなどにより積層する方法が一般的である。しかし、プリント配線板の配線の微細化が進むにつれ、カバーフィルムに回路の端子部や部品との接合部に穴や窓をあけてからCCL上の回路と位置合わせをする方法は、作業性や位置精度の点から限界があり、歩留まりが悪いという問題があった。

また、回路を形成したCCL上に片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーフィルムを熱圧着した後に、レーザーエッチングやプラズマエッチングなどの方法により所定の位置にカバーフィルムのみに穴をあける方法もあるが、位置精度は大変良好であるものの、穴あけに時間がかかり、装置や運転コストが高いという欠点がある。

ところで、このカバーレイフィルムを導体面の表面に接着する方法としては、所定の形状に加工した片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムをFPCに重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかし、ここで用いられる接着剤は、エポキシ系やアクリル系接着剤等が主流であり、半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低かったり、可撓性に乏しかったりしカバーレイフィルムに用いられるポリイミドフィルムの性能を充分活かすことができなかった。

また、従来のエポキシ系やアクリル系の接着剤を使用して、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をしておかなければならない。しかし、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのが困難なだけでなく、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置

合わせはほとんど手作業に近く、作業性及び位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

これらの作業性及び位置精度を改善するために、感光性組成物を導体面に塗布し保護層を形成する方法や、感光性カバーレイフィルム（感光性ドライフィルムレジストとも呼ばれる）の開発がなされ、作業性と位置精度は向上した。

ところが上記の感光性カバーレイフィルムには、アクリル系の樹脂が用いられているため、耐熱温度やフィルムの脆性が十分ではなかった。

そこで、改善のために感光性ポリイミドが求められ、エステル結合を介してメタクロイル基を導入した感光性ポリイミド（特公昭55-030207号、特公昭55-041422号）やメタクロイル基を有するアミン化合物あるいはジイソシアネート化合物をポリアミド酸のカルボキシル基部位に導入した感光性ポリイミド（特開昭54-145794号、特開昭59-160140号、特開平03-170547号、特開平03-186847号、特開昭61-118424号）が開発された。

しかし、これらの感光性ポリイミドは、ポリアミド酸の状態でFPCに塗布し、露光・現像した後に、加熱しイミド化して初めてカバーレイフィルムとして機能するため、FPCに250℃以上の温度をかけなければならないという問題があった。また、感光性ポリイミドによっては、アクロイル基を熱により除去する必要があり、その際に膜厚減少が大きいという問題があった。

そこでこの様な従来の問題点を解決し、十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、更に加工性、接着性に優れた感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性ドライフィルムレジストを得る目的とする。またこのドライフィルムレジストをフレキシブルプリント基板に積層し、良好な物性を示す感光性カバーレイフィルムを提供することも目的とする。

このカバーレイフィルムとしては、従来片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーフィルムを所定の位置に穴あけ加工して、回路を形成したCCLの上に熱ラミネートもしくはプレスなどにより積層する方法が一般的である。しかし、プリント配線板の配線の微細化が進むにつれ、カバーフィルムに回

路の端子部や部品との接合部に穴や窓をあけてからＣＣＬ上の回路と位置合わせをする方法は、作業性や位置精度の点から限界があり、歩留まりが悪いという問題があった。

また、回路を形成したＣＣＬ上に片面に接着剤のついたポリイミドフィルム等からなるカバーフィルムを熱圧着した後に、レーザーエッチングやプラズマエッチングなどの方法により所定の位置にカバーフィルムのみに穴をあける方法もある。しかし、この方法では、位置精度は大変良好であるものの、穴あけに時間がかかり、装置や運転コストが高いという欠点がある。

これらの課題を解決するために、カバーレイフィルムとして、感光性樹脂組成物を塗布、または、支持体に感光性樹脂組成物を積層した感光性カバーレイフィルムを用いる方法がある。この方法では、①感光性樹脂組成物を回路が形成されたＣＣＬ上に塗布して感光性カバーレイ層を形成後、もしくは感光性カバーレイフィルムを回路が形成されたＣＣＬ上に熱圧着した後に、②フォトリソパターンをのせて露光し、③支持体を剥離、④アルカリ現像することにより、所定の位置に精度良く穴をあけることができる。さらに必要に応じて熱硬化させてカバーレイフィルムとする。ここで、感光性カバーレイフィルムは、フィルム状フォトリソレジストおよび絶縁保護フィルムとしての役割を果たしている。

とくに、ドライフィルムタイプの感光性カバーレイフィルムを用いると、感光性樹脂を塗布する方法に比較し、塗布・乾燥の手間と時間が省け、現像により多数の穴あけを一度に行うことが可能であるので、ＦＰＣの製造工程を早く進めることができる。

最近、アクリル系樹脂を主成分とする感光性カバーレイフィルムが上市されているが（特開平７－２７８４９２号、特開平０７－２５３６６７号、特開平１０－２５４１３２号、特開平１０－１１５９１９号）、ポリイミドを主成分とするカバーレイと比較して半田耐熱性や耐折性、電気絶縁性に劣るなどの問題がある。

そこで、本発明者らは、ポリイミドを主成分とする感光性カバーレイを開発することにした。カバーレイフィルムの熱圧着時の流動性と回路埋め込み性を実現

するため、カバーレイフィルムの主原料として、ポリイミド樹脂のほかにアクリル系化合物を用いている。しかし、アクリル樹脂は非常に燃焼しやすく、プリント配線板材料に必要とされる難燃性（プラスチック材料の難燃性試験規格UL 94 V-0）をクリアできていなかった。

そこで本発明者らはかかる実状に鑑み、上記従来の問題点を解決するため、可溶性ポリイミドとアクリル系化合物に加えて、さらに難燃性の感光性カバーレイフィルムを開発した。

本発明の目的は、耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、耐屈曲性、さらには難燃性に優れた、ポリイミド系の感光性フィルムの実用化であり、より詳しくは、フレキシブルプリント配線板用カバーレイとして、優れた難燃性および自己消火性を有し、かつアルカリ溶液で現像可能な感光性樹脂組成物および感光性カバーレイフィルムを提供するものである。

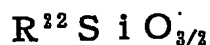
発明の開示

本発明の感光性樹脂組成物の1実施態様としては、可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とする。

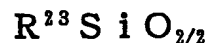
また、本発明の感光性樹脂組成物の他の実施態様としては、可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とし、さらに、リンを含有する化合物を含みうる。

さらに、他の実施態様としては、可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とし、さらに、ハロゲン含有する化合物を含みうる。

あるいは、可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とし、さらに、



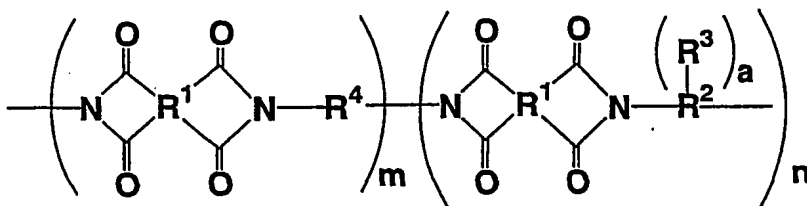
及び／又は



(R^{22} 、 R^{23} は、フェニル基、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基から選
択される。)

で表される構造単位を有するフェニルシロキサン、
を含み得る。

ここで、前記可溶性ポリイミドは、下記一般式(1)で表される構造単位を1
重量%以上有し得る。(但し、式中 R^1 は4価の有機基、 R^2 は $a+2$ 価の有機基
、 R^3 は1価の有機基、 R^4 は2価の有機基、 a は1～4の整数、式中、 m は0以
上の整数、 n は1以上の整数。)

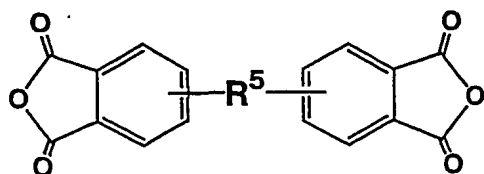


一般式 (1)

または、前記可溶性ポリイミドが、エポキシ基を有する化合物で変性したエポ
キシ変性ポリイミドでありうる。

さらに、前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^1 が、芳香族環を1～3
個有するか脂環式である、1種又は2種以上の4価の有機基でありうる。

また、前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^1 で表される酸二無水物残
基の少なくとも10モル%以上が一般式(2)

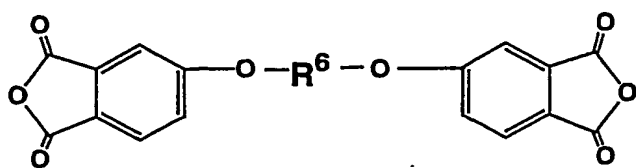
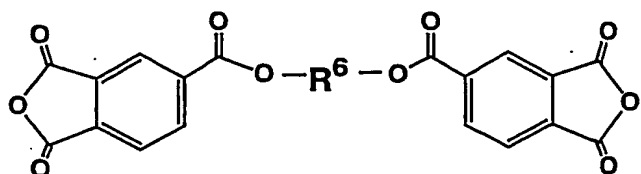


一般式 (2)

(式中、 R^5 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-R^6-O-$ 、 $-(C=O)-O-R^6-O-(C=O)-$ を表す。)

から選ばれる酸二無水物の残基でありうる。

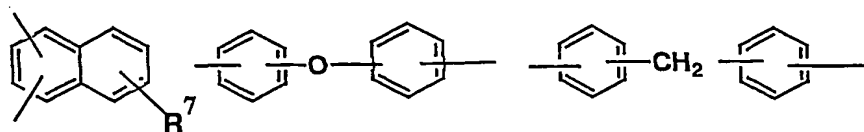
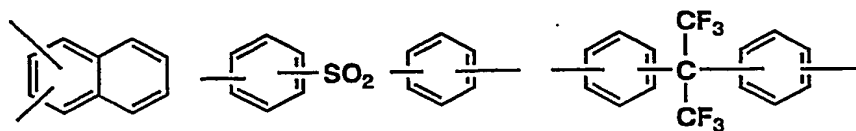
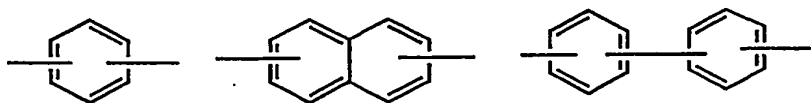
さらに、前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^1 で表される酸二無水物残基の少なくとも10モル%以上が、群(I)

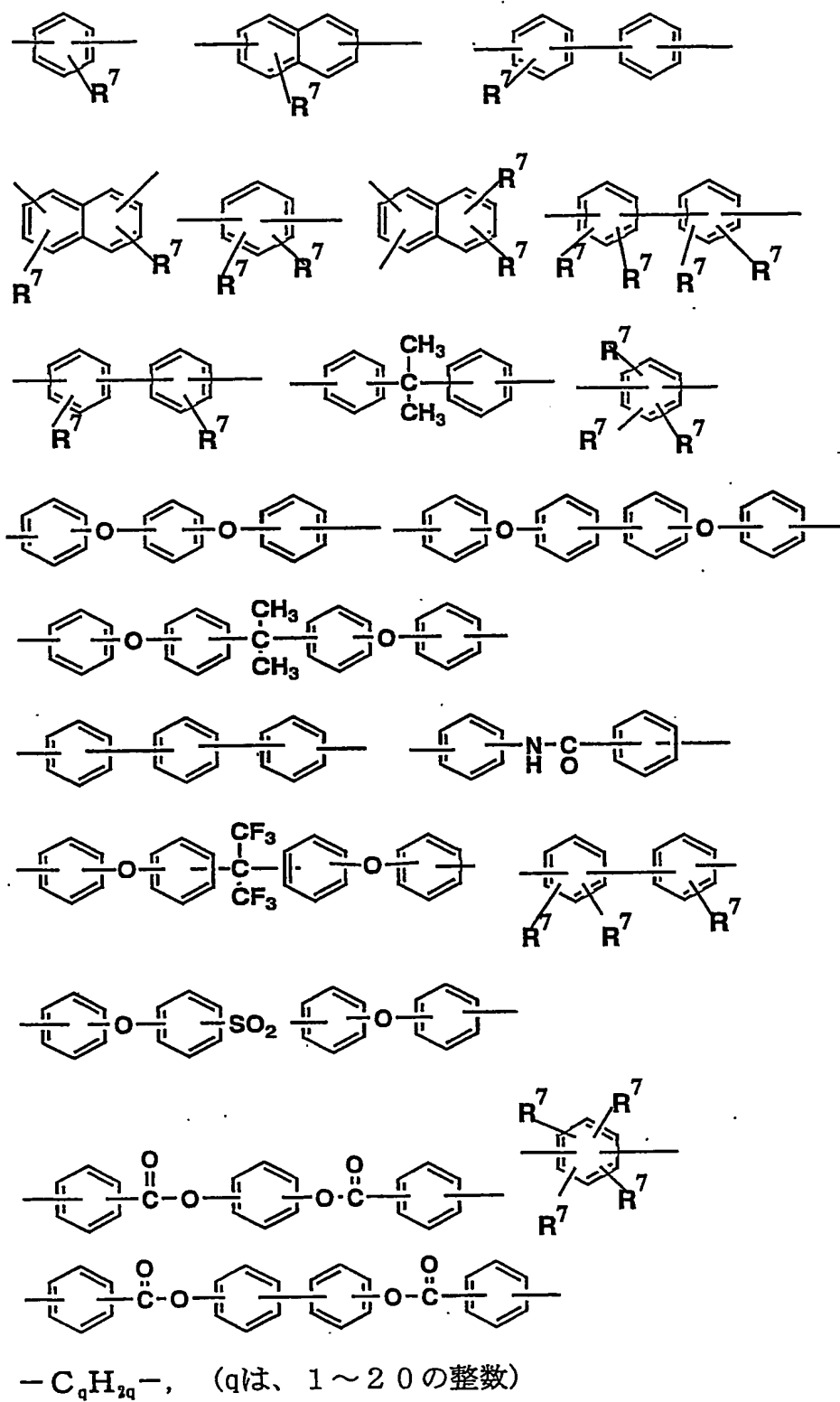


群(I)

(式中、 R^6 は、下記群(II)から選択される2価の有機基、 R^7 は、水素、ハロゲン、メトキシ、 $C1\sim C16$ のアルキル基を示す。 p は、1から20の整数を表す。)

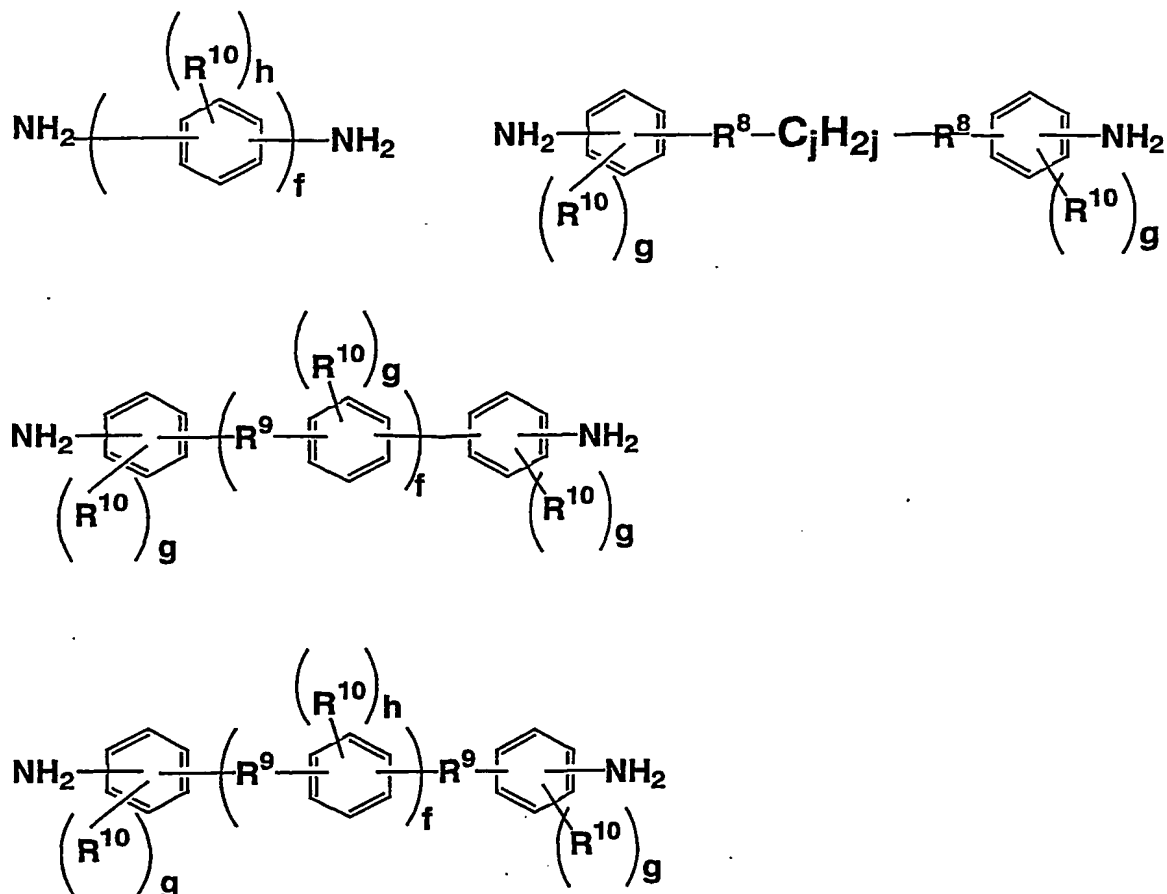
から選択される酸二無水物の残基でありうる。





群 (I I)

また、前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^2 が、下記群(III)、



群 (III)

(式中、 R^8 は、同一または異なって、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を

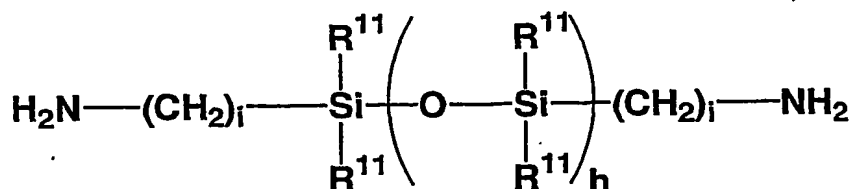
R^9 は、同一または異なって、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r-$ (r は、1~20の整数)、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ を、

R^{10} は同一または異なって、水素、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン、メトキシ基、 $\text{C}1\sim\text{C}5$ のアルキル基を、

fは0, 1, 2, 3, 4を、gは、0, 1, 2, 3, 4を、jは、1～20の整数を示す。)から選択されるジアミンの残基を含みうる。

また、前記可溶性ポリイミドが、前記群 (I I I) で表されるジアミンを、全ジアミン中5～95モル%用いて得ることができる。

さらに、前記可溶性ポリイミドの一般式 (1) 中のR⁴が、下記一般式 (3) ; で表されるシロキサンジアミンの残基を含みうる。



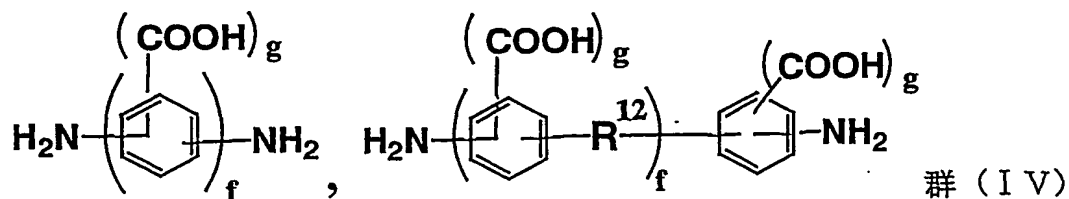
一般式 (3)

(式中、R¹¹は、C1～C12のアルキル基或いはフェニル基、iは1～20の整数、hは1～40の整数を示す。)

また、前記可溶性ポリイミドが、前記一般式 (3) で表されるシロキサンジアミンの残基を、全ジアミン残基中5～70モル%含有しうる。

また、前記可溶性ポリイミドの一般式 (1) 中のR³が、水酸基またはカルボキシ基を含みうる。

ここで、前記可溶性ポリイミドの一般式 (1) 中のR²が群 (IV)



(但し、式中fは1～3の整数、gは1～4の整数、R¹²は、-O-, -S-, -CO-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-

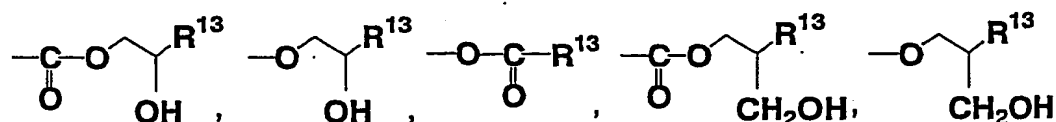
$\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ から選ばれる2価の有機基を表す。)から選択されるジアミンの残基でありうる。

ここで、前記可溶性ポリイミドが、 COOH 当量が300～3000でありうる。

また、一般式(1)中の R^3 が、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物の残基でありうる。

また、一般式(1)中の R^3 が、エポキシ基と炭素-炭素二重結合を有する化合物、またはエポキシ基と炭素-炭素三重結合を有する化合物の残基でありうる。

また、一般式(1)中、 R^3 は下記群(V)：で表される有機基)



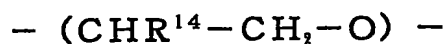
群 (V)

(式中 R^{15} は、エポキシ基、炭素-炭素三重結合、または炭素-炭素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基を有する1価の有機基)で表される群から選択される有機基を含む構造単位を含む可溶性ポリイミドを1重量%以上有しうる。ここで、この可溶性ポリイミドは、 COOH 当量が300～3000である可溶性ポリイミドをエポキシ変性したものでありうる。

また、前記炭素-炭素二重結合を有する化合物が、1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物でありうる。

さらに、前記炭素-炭素二重結合を有する化合物は、芳香環、複素環から選択される少なくとも1種以上を1分子中に1個以上有するアクリル系化合物でありうる。

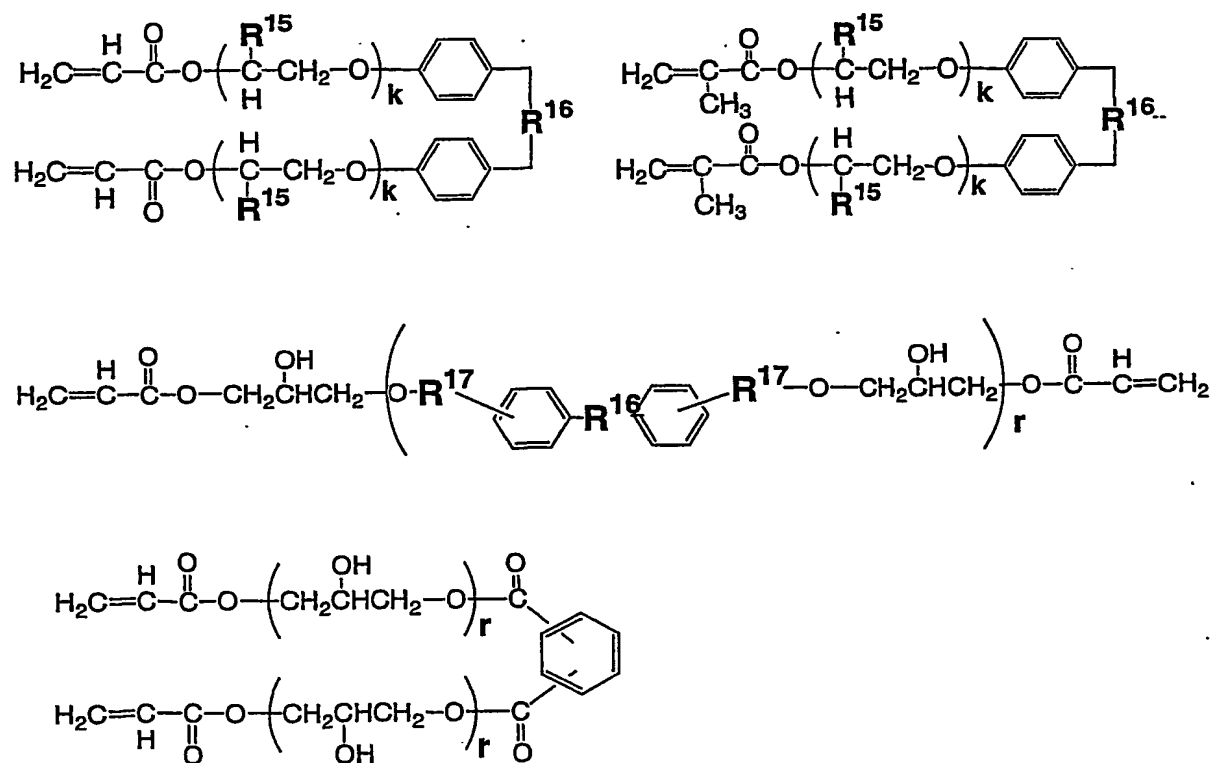
ここで、前記 1 分子中に芳香環を 1 個以上、かつ炭素-炭素二重結合を 2 個以上有する化合物が、一分子中に



(ただし、 R^{14} は、水素もしくはメチル基、もしくはエチル基)

で示される繰り返し単位を 6 個以上 40 個以下持つ化合物を含有することができる。

ここで、前記 1 分子中に芳香環を 1 個以上、かつ炭素-炭素二重結合を 2 個以上有する化合物が、下記群 (V I) :



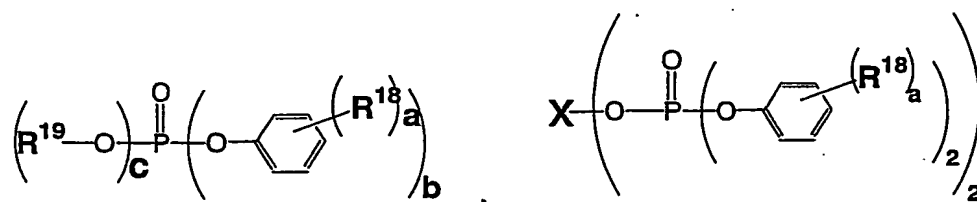
群 (V I)

(ただし、式中 R^{15} は水素もしくはメチル基、もしくはエチル基、 R^{16} は2価の有機基、 R^{17} は単結合もしくは2価の有機基、 k は同一または異なって2から20までの整数、 r は同一または異なって1から10までの整数) から選択される少なくとも1種の化合物を含有することができる。

本発明の1実施態様において、前記リンを含有する化合物が、リン含量5.0重量%以上である化合物でありうる。

前記リンを含有する化合物は、リン酸エステルまたは縮合リン酸エステル、または亜リン酸エステル、またはホスフィンオキサイド、またはホスフィンでありうる。

さらに、前記リンを含有する化合物が、群(VII)：



群(VII)

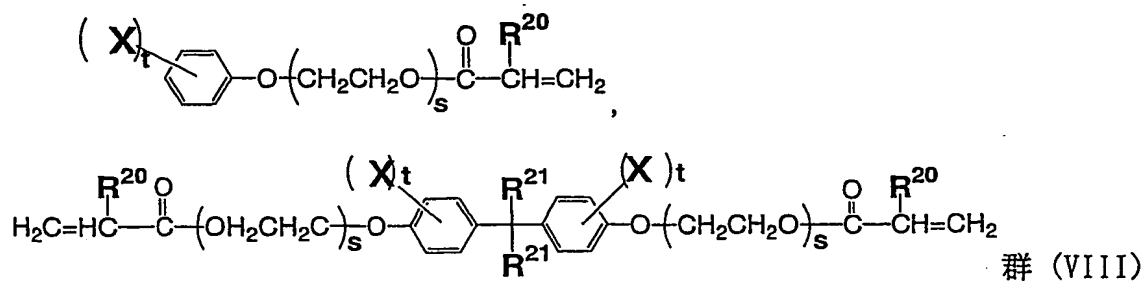
(ただし、式中 R^{18} はメチル基、 R^{19} はアルキル基、Xは2価の有機基、aは0から3までの整数、bおよびcは $b+c=3$ を満たし、かつbが2または3である整数)

で表される、芳香環を2つ以上有するリン酸エステルでありうる。

本発明の1実施態様において、前記ハロゲンを含有する化合物が、ハロゲン含量15重量%以上である化合物でありうる。

ここで、前記ハロゲンを含有する化合物が、含ハロゲン(メタ)アクリル系化合物、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上でありうる。

さらに、前記ハロゲンを含有する化合物が、下記群(VIII)：



(ただし、式中Xはハロゲン基、 R^{20} および R^{21} は水素もしくはメチル基、 s は0から10までの整数、 t は同一または異なって1から5までの整数)で表される(メタ)アクリル系化合物でありうる。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物において、前記光反応開始剤がg線またはi線で、ラジカル発生能を有しうる。

また、露光後、アルカリ溶液により現像可能である。

本発明の感光性樹脂組成物の1実施態様としては、(可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、光反応開始剤及び/または増感剤)の合計量に対し、可溶性ポリイミドが5～90重量%、炭素-炭素二重結合を有する化合物が5～90重量%、光反応開始剤及び/または増感剤が0.001～10重量%、含まれうる。

本発明の感光性樹脂組成物の他の実施態様としては、(可溶性ポリイミド、リンを含有する化合物、炭素-炭素二重結合を含有する化合物、光反応開始剤および/または増感剤)の合計量に対し、前記可溶性ポリイミドが、5～90重量%、リンを含有する化合物を5～90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物を5～90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤を0.001～10重量%添加しうる。

また、本発明の感光性樹脂組成物のさらに他の実施態様としては、(可溶性ポリイミド、ハロゲンを含有する化合物、炭素-炭素二重結合を含有する化合物、光反応開始剤および/または増感剤)の合計量に対し、前記可溶性ポリイミドが、5～90重量%、ハロゲンを含有する化合物を5～90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物を5～90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤を0.001～10重量%添加しうる。ここで、さらに、三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを、0.1～10重量%含有しうる。

また、本発明の感光性樹脂組成物のさらに他の実施態様としては、前記可溶性ポリイミドを、(可溶性ポリイミド成分、炭素-炭素二重結合を含有する化合物成分、および光反応開始剤および/または増感剤成分、フェニルシロキサン成分の合計量)の5～90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物を5～90

重量%、さらに光反応開始剤および／または増感剤を0.001～10重量%、フェニルシロキサンを含有する化合物を、5～90重量%添加して構成されうる。

本発明の感光性ドライフィルムレジストは、上記種々の感光性樹脂組成物から得られる。

本発明の感光性ドライフィルムレジストは、Bステージ状態の圧着可能温度が、20℃～150℃でありうる。

あるいは、硬化後の熱分解開始温度が300℃以上でありうる。

さらには、感光性ドライフィルムレジストに含有される感光性樹脂組成物の銅に対する、20℃における粘着強度が5Pa・m以上でありうる。

また、硬化温度が200℃以下でありうる。

あるいは、上記感光性樹脂組成物とポリイミドフィルムとの積層体からなり、プラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たしうる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、上記感光性樹脂組成物からなる感光性ドライフィルムレジストであって、アルカリ溶液で現像でありうる。

また、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、上記いずれかに記載の感光性ドライフィルムレジストと支持体フィルムが積層されてなる、二層構造シートでありうる。

あるいは、この二層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストと保護フィルムが積層された三層構造シートからなりうる。

本発明の感光性ドライフィルムレジストは、フレキシブルプリント配線用感光性カバレイフィルム、あるいはパソコンのハードディスク装置のヘッド用感光性カバレイフィルムに用い得る。

本発明者らは、本発明の感光性ドライフィルムレジストを用いたフレキシブルプリント配線用感光性カバレイフィルム、およびパソコンのハードディスク装置のヘッド用感光性カバレイフィルムを開示する。

さらに、本発明者らは、本発明の感光性ドライフィルムレジストが接着剤を介さずに直接にプリント基板に積層されたプリント基板を開示する。

図面の簡単な説明

第1図は、櫛型パターン（ライン／スペース＝100／100 μm ）を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる可溶性ポリイミドは、既にイミド化したものを用いる。従来のようにポリアミド酸をフレキシブルプリント配線板に用いた場合においては、イミド化のため250℃以上の高温に長時間曝す必要があり、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することがあった。しかし、本発明は、そのような劣化を生じさせない。

本発明における感光性ドライフィルムレジストを用いることにより、これをカバーレイフィルムとして被覆したフレキシブルプリント配線板に、耐熱性、優れた機械特性、良好な電気絶縁性、耐アルカリ性を付与することができ、さらにはプラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たすような難燃性および自己消火性を付与し得る。

なお、可溶性ポリイミドとは、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラクトンなどの溶媒100gに、20℃から50℃で1g以上溶解するものをいう。

。望ましくは、上記溶媒 100 g に 20℃ から 50℃ で 5 g 以上、さらに望ましくは 10 g 以上溶解するものがよい。溶解性が低すぎると、所望の厚みの感光性フィルムの作製が困難になるおそれがある。

ポリイミドは一般的に、有機溶媒中ジアミンと酸二無水物と反応させてポリアミド酸とした後で、脱水イミド化するか、溶媒中酸二無水物とジイソシアナートと反応することにより得られる。

可溶性ポリイミドは、例えば以下の製法により作製される。

本発明に用いられる可溶性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができるが、ポリアミド酸は、有機溶剤中ジアミンと酸二無水物と反応させることにより得られる。アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態で添加する。

この場合のジアミンと酸二無水物が実質上等モルであれば、酸成分 1 種・ジアミン成分 1 種のポリアミド酸になるが、それぞれ 2 種以上の酸二無水物成分及びジアミン成分を用いることもできる。この場合、ジアミン成分全量と酸二無水物成分全量のモル比を実質上等モルに調整することにより、種々のポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。

例えば、ジアミン成分-1 及びジアミン成分-2 を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。また、ジアミン成分-1 を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物成分を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2 を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。もしくは、酸二無水物成分を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン成分-1 を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2 を加え、さらにしばらく攪拌してからジアミン成分-3 を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

この時の反応温度は、-20℃～90℃が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。

ポリアミド酸の平均分子量は 5,000～1,000,000 であることが望ま

しい。平均分子量が5,000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、1,000,000を越えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなる傾向にある。

また、このポリイミド組成物に各種の有機添加剤、或は無機のフィラー類、或は各種の強化材を複合することも可能である。

ここでこのポリアミド酸の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。ポリアミド酸を合成し、その後イミド化し、最終的には溶媒を除去するため、溶媒は、ポリアミド酸を溶解し、なるべく沸点の低いものが、工程上有利である。

次に、ポリアミド酸をイミド化する工程について説明する。

ポリアミド酸がイミド化する際には、水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす。

この水を除去しながらイミド化する方法として、

- 1) トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、
- 2) 無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法、

3) 減圧下に加熱イミド化する方法

がある。いずれの方法でもよいが、イミド化により生成する水を減圧下に加熱し、積極的に系外に除去することにより加水分解を抑え、分子量低下を避けることができるという点から、3)の方法が最も望ましい。3)の方法では、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸或いは、酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入し、ポリアミド酸の重合反応が停止し低分子量のポリアミド酸となった場合でも、続くイミド化時の減圧下に加熱により、開環した酸二無水物が再び、閉環して酸二無水物となり、イミド化中に、系内に残っているアミンと反応し、イミド化反応前のポリアミド酸の分子量よりもポリイミドの分子量が大きくなることが期待できる。

ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する具体的な方法について説明する。

減圧下、加熱乾燥できるなら方法は問わないが、バッチ式の方法として、真空オープン、連続式の方法として、例えば減圧装置の付随した押出し機により実施できる。押出し機は、2軸或いは3軸押出し機が好ましい。これらの方式は、生産量により選択される。ここでいう「減圧装置の付随した押出し機」とは、熱可塑樹脂の加熱および熔融押出しを行う、一般的な例えば2軸或いは3軸熔融押出し機に、減圧して溶媒を除去する装置を付随させた装置であり、従来の熔融押出し機に付設することもできるし、新たに減圧機能を組み込んだ装置を作成することもできる。この装置により、ポリアミド酸溶液が、押出し機により混練されながら、ポリアミド酸はイミド化され、溶媒とイミド化時に生成した水は除去され、最終的には生成した可溶性ポリイミドが残る。

また、前記可溶性ポリイミドに水酸基および／またはカルボキシル基を導入すると、アルカリに対する溶解性が向上する傾向があり、アルカリ溶液を現像液として用いることができるため好ましい。

イミド化の加熱条件は、80～400℃である。イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100℃以上、望ましくは120℃以上である。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましく、通常

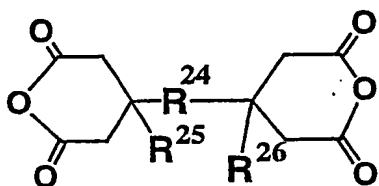
、250～350℃程度でイミド化は、ほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。

減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件でイミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、減圧加熱する圧力は、0.09MPa～0.0001MPaであり、望ましくは、0.08MPa～0.0001MPa、さらに望ましくは、0.07MPa～0.0001MPaである。

このポリイミドに用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されないが、芳香環を1～4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが、耐熱性の点から好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

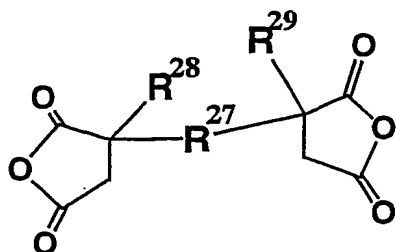
例えば2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸

二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、下記一般式



(式中 R^{24} は芳香環を有する2価の有機基を示し、 R^{25} および R^{26} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)

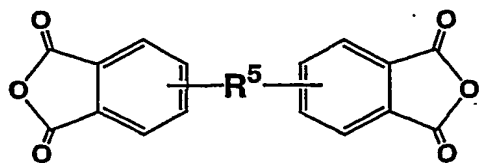
下記一般式



(式中 R^{27} は芳香環を有する2価の有機基を示し、 R^{28} および R^{29} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)

で表わされる化合物等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

特に、耐熱性と機械特性を高次元で発現するには、下記一般式(2)で表される構造の酸二無水物を用いることが望ましい。

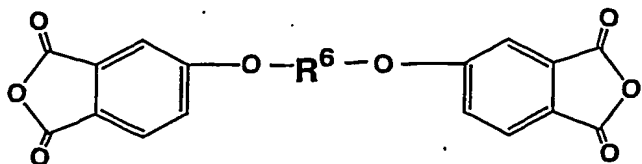
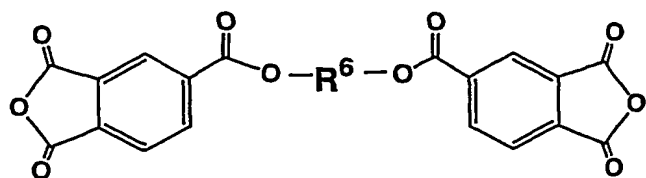


一般式(2)

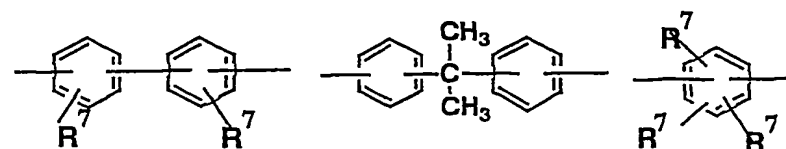
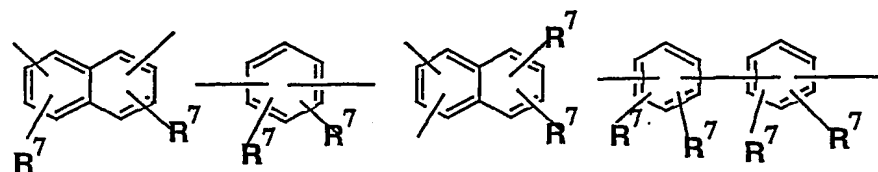
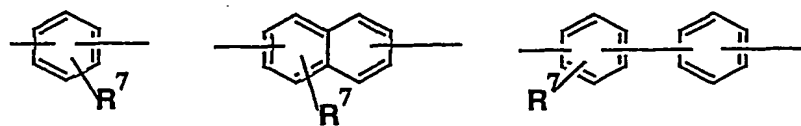
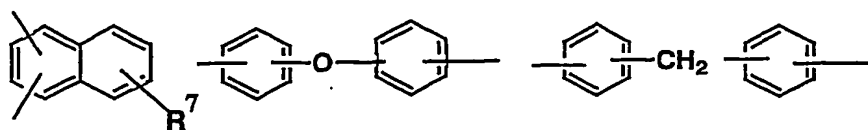
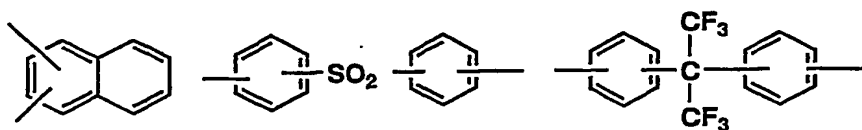
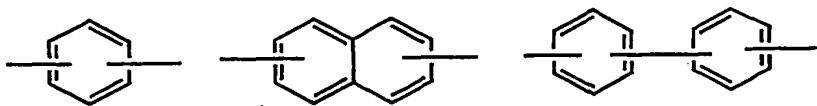
(式中、 R^5 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-R^6-O-$ 、 $-(C=O)-O-R^6-O-(C=O)-$ を表す。)

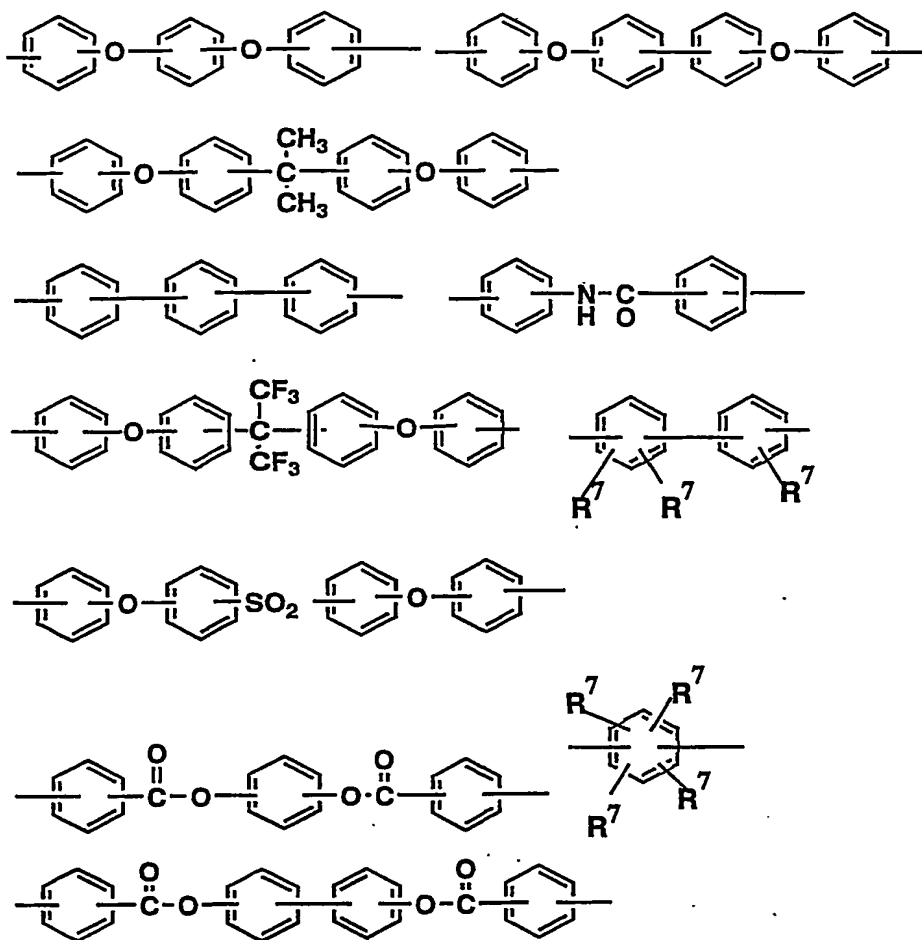
上記構造の酸二無水物は、前記可溶性ポリイミドの材料である酸二無水物残基の少なくとも10モル%以上含まれることが好ましい。

有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためには、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、下記群(I)で表されるエステル酸二無水物を一部用いることが望ましい。



(式中、 R^6 は、2価の有機基を表し、特に $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_q\text{H}_{2q}-$ 及び下記群 (II) から選択される構造が望ましい。 q は1~20の整数)





群 (II)

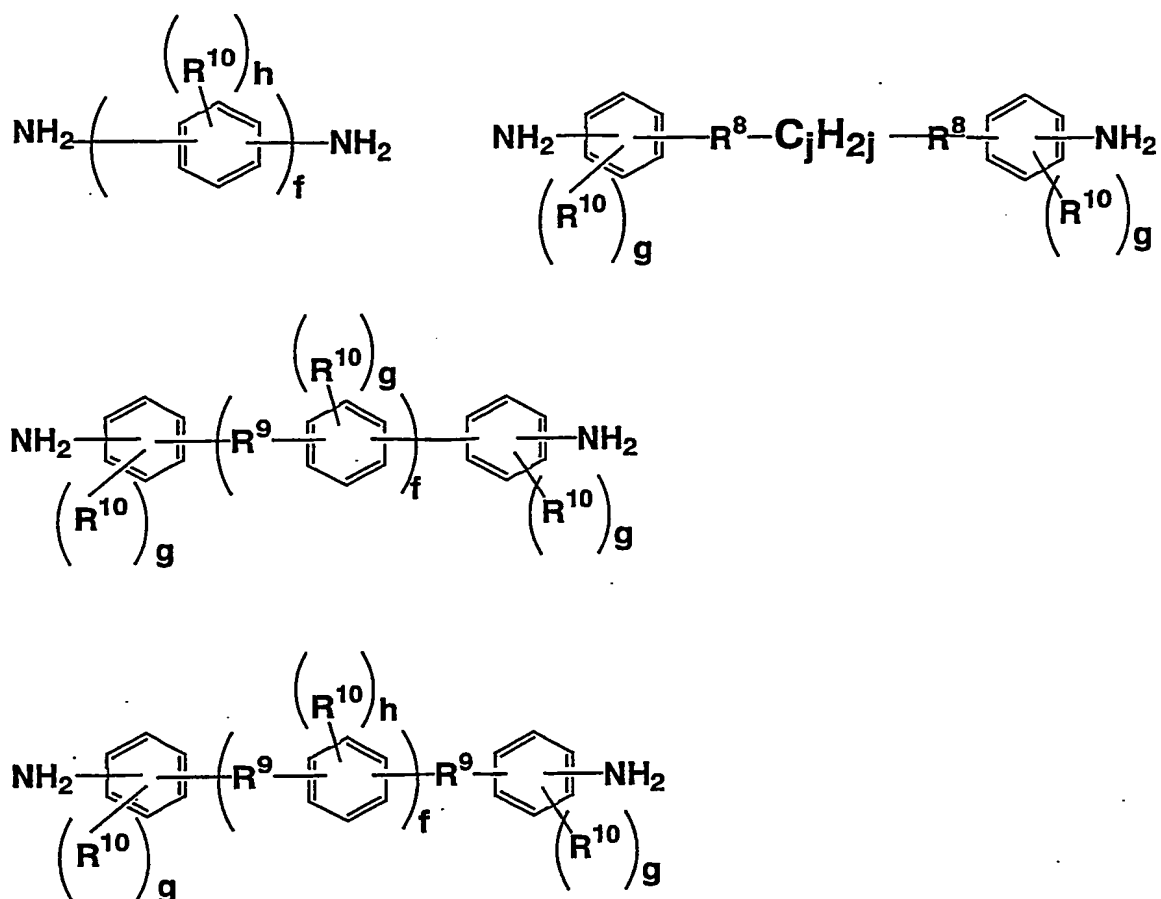
(式中、R⁷は、水素・ハロゲン・メトキシ・C₁~C₁₆のアルキル基を示す。

)

群(II)中、特に、 $-\text{C}_6\text{H}_2\text{q}-$ 、あるいはビスフェノール骨格が好ましい。

次に、このポリイミドに用いられるジアミンは、ジアミンであれば特に限定されないが、耐熱性と可溶性のバランスをとることができる点から、下記群(III)

•



群 (III)

(式中、 R^8 は、同一または異なって、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を、

R^9 は、同一または異なって、単結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r-$ (r は、1~20の整数)、 $-\text{NHCO}-$ 、

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ を、

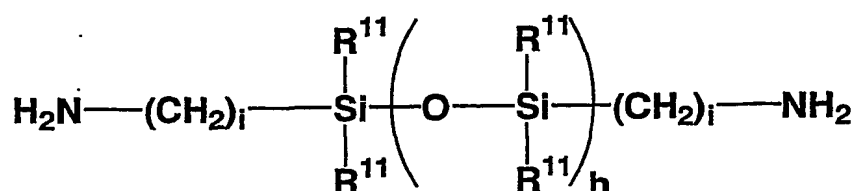
R^{10} は同一または異なって、水素、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン、メトキシ基、 $\text{C}1\sim\text{C}5$ のアルキル基を、

f は0, 1, 2, 3, 4を、 g は、0, 1, 2, 3, 4を、 j は、1~20の整数を示す。)から選択されるジアミンを用いることが好ましい。

特に、群(III)で表されるジアミンは、得られるポリイミドの可溶性が高くなるという点から、全ジアミン中5～95モル%用いることが好ましい。さらに好ましくは、全ジアミン中10～70モル%である。

フィルムの柔軟性を向上することができるという点から、ジアミンの一部として、とくに、群(III)中の R^{13} が水酸基もしくはカルボキシル基であるジアミンを用いると、イミドのアルカリ溶液への溶解性を上げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、フィルムの弾性率を下げることもできるという点から、ジアミンの一部として下記一般式(2)；

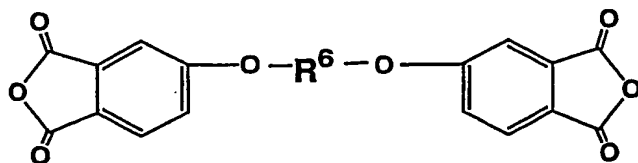
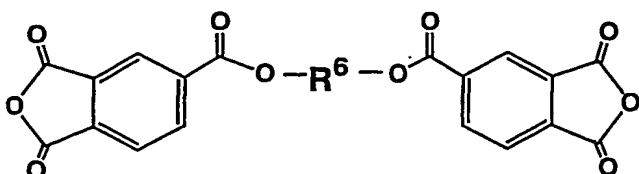


一般式(2)

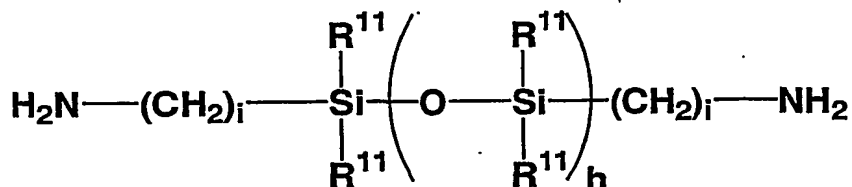
(式中、 R^{11} は、 C_{12} ～ C_{18} のアルキル基或いはフェニル基、 i は1～20の整数、さらに好ましくは2～5である。 h は1～40の整数、さらには、4～30、さらに好ましくは、5～20、特に8～15が好ましい。このなかで、 h の値の範囲が物性に与える影響が大きく、 h の値が小さいと、得られたポリイミドの可とう性が乏しくなり、また大きすぎるとポリイミド耐熱性が損なわれる傾向にある。

上記一般式(2)で表されるシロキサジアミンは、フィルムの弾性率を下げるために、全ジアミン中、5～70モル%用いることが好ましい。5モル%より少ないと添加する効果が不十分であり、50モル%より多いと、フィルムが柔らかくなりすぎて弾性率が低くなりすぎたり、熱膨張係数が大きくなったりする傾向がある。

2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や
下記群 (I)



で表されるエステル酸二無水物を酸二無水物の主成分として用い、m-位にアミノ基を有する芳香族ジアミンやスルホン基を有するジアミン、



一般式 (2)

で表されるシロキサンジアミンをジアミン成分の一部に用いると、得られた可溶性ポリイミドの溶解性は飛躍的に向上し、ジオキサン・ジオキソラン・テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム・塩化メチレンのハロゲン系溶媒等の沸点 120℃以下の低沸点溶媒に溶解することができる。特に、感光性樹脂組成物を塗布乾燥する際、120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、混合するアクリルおよび／またはメタアクリルの熱重合を防ぐことができるため有利である。

前記可溶性ポリイミドに水酸基及び／またはカルボキシ基を導入すると、アル

カリに対する溶解性が向上する傾向にあり、アルカリ溶液を現像液として用いることができるためこのましい。

水酸基および／またはカルボキシル基を有するポリイミドは、水酸基および／またはカルボキシル基を有するジアミンを一部含むジアミン成分と、酸２無水物成分とを重合反応させることにより、得ることができる。水酸基及び／またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、水酸基及び／またはカルボキシル基を有していれば特に限定されることはない。

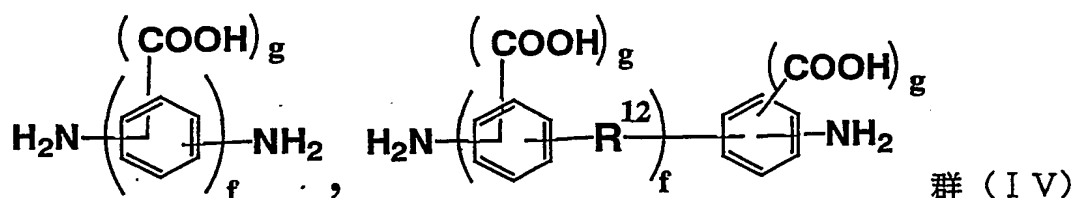
例えば、可溶性ポリイミドの原料となるジアミン成分として、COOH基を分子内に２個有するジアミンを用いる。このことによりカルボン酸を有する可溶性ポリイミドを得ることができる。

前記カルボン酸を２個有するジアミンとしては、カルボン酸を２個有していれば特に限定されることはないが以下の様なものが例示できる。

例えば、２，５－ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルメタン、２，２－ビス[３－アミノ－４－カルボキシフェニル]プロパン、２，２－ビス[４－アミノ－３－カルボキシフェニル]プロパン、２，２－ビス[３－アミノ－４－カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－２

、2'-ジカルボキシジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルフォン等のジフェニルスルフォン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルフォン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルフォン化合物をあげることができる。

特に、下記群 (IV) から選ばれるカルボキシ基を有するジアミンは、工業的に入手しやすく、好適である。



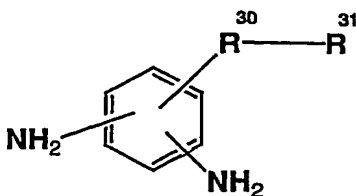
(但し、式中 f は 1~3 の整数、 g は 1~4 の整数、 R^{12} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ から選ばれる 2 価の有機基を表す。)

また、別途水酸基やカルボキシ基を 1 個有するジアミンを用いることもできる。例えば、2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-

4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジハイドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類をあげることができる。

その他このポリイミド組成物に用いられるジアミンは、ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノフェニルエタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-ア

ミノフェニル) - 1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル) - 1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル) ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) -ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル) フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル) フェノキシ] -オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{2,7}] -ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン) 等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；



一般式 (4)

で表わされるモノ置換フェニレンジアミン類（式中 R^{30} は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 及び $-CO-$ から選ばれる2価の有機基を示し、 R^{31} はステロイド骨格を有する1価の有機基を示す。）で表わされる化合物等を挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

芳香族ジアミンを用いる場合、 m -位（3-）にアミノ基を持つジアミンを用いれば、 g 線・ i 線領域での可溶性イミド自体の光の吸収が小さくなる傾向にあり、感光性樹脂を設計する際に有利である。

上記得られるカルボキシ基を有する可溶性ポリイミドは、カルボキシ基を有するために、アルカリ溶液に可能な樹脂組成物を提供することができる。水酸基を有する可溶性ポリイミドも、アルカリ溶液への溶解性の向上に寄与する。

さらに反応性・硬化性を付与するためには、水酸基および／またはカルボキシ基を導入した可溶性ポリイミドに、これと反応可能なエポキシ基を有する化合物と反応させることにより、後述の各種の官能基を導入し、変性ポリイミドとすることができる。

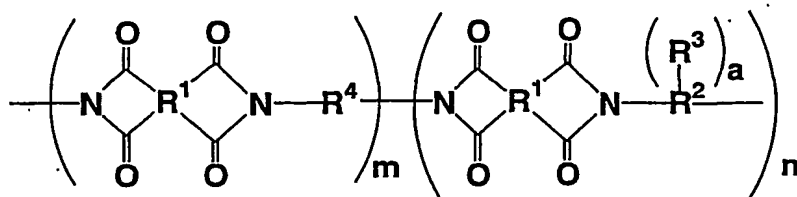
カルボキシ基（ $-COOH$ ）は、アルカリ溶液で現像した際、 COO^-K^+ （カリウムが存在する現像液を用いた場合）となり、金属イオンを感光性樹脂組成物中に残しやすい。そのため電気特性に悪い影響を与える。

そこで、 $COOH$ とエポキシ基を反応させると、例えば、 $COO-CH_2-CH(OH)-$ の様に、エステル結合と2級水酸基が生成する。このエステル結合と2級水酸基を持つ化合物は、現像時に金属イオンを取り込みにくく、つまり電気特性を落とさない。加えて、アルカリ溶液にて現像できることを見出した。

ここでいうエポキシ基を有する化合物は、さらに光重合性および／または熱重

合性官能基として、エポキシ基、炭素－炭素三重結合、炭素－炭素二重結合から選ばれる官能基を二つ以上有することが好ましい。このような光重合性および／または熱重合性官能基を導入することにより、得られる組成物に良好な硬化性や接着性を付与することができる。

具体的に、変性ポリイミドとは、下記一般式（１）

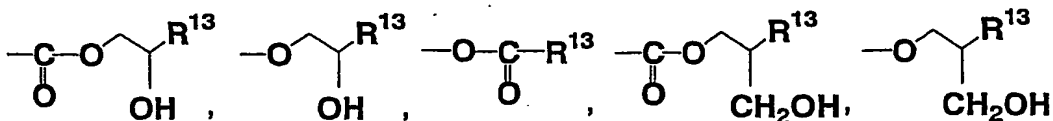


一般式（１）

（但し、式中 R^1 は４価の有機基、 R^2 は $a + 2$ 価の有機基、 R^3 は１価の有機基、 R^4 は２価の有機基、 a は１～４の整数、式中、 m は０以上の整数、 n は１以上の整数。）で表される可溶性ポリイミドの R^3 が、エポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物の残基であるポリイミドをいう。エポキシ変性しても、なお、可溶性は保持しつつ、さらに、有用な特性を付与されうる。

さらには、一般式（１）中の R^3 が、エポキシ基と炭素－炭素二重結合を有する化合物、またはエポキシ基と炭素－炭素三重結合を有する化合物の残基でありうる。

具体的には、一般式（１）中、 R^3 は下記群（Ｖ）：で表される有機基



群（Ｖ）

（式中 R^{13} は、エポキシ基、炭素－炭素三重結合、または炭素－炭素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基を有する１価の有機基）

で表される有機基を含む構造単位から選択される可溶性ポリイミドである。本発明の感光性樹脂組成物は、上記エポキシ変性ポリイミドを1重量%以上有しうる。

反応に用いられる溶媒は、エポキシ基と反応せず、水酸基および／あるいはカルボキシル基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラクトン等、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素が使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。後に、溶媒の除去を行うので、水酸基あるいはカルボキシル基を有する熱可塑性ポリイミドを溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

反応温度は、エポキシ基と水酸基・カルボキシル基と反応する40℃以上130℃以下の温度で行うことが望ましい。特にエポキシ基と二重結合あるいは、エポキシ基と三重結合を有する化合物については、二重結合・三重結合が熱により架橋・重合しない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、40℃以上100℃以下、さらに望ましくは、50℃以上80℃以下である。反応時間は、1時間程度から15時間程度である。

このようにして、変性ポリイミドの溶液を得ることができる。銅箔との接着性や現像性を上げるために、この変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアナートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。

次にエポキシ変性ポリイミドの製造方法について説明する。前述のカルボキシル基を有する可溶性ポリイミドを有機溶媒に溶かし、エポキシ化合物と水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドとを反応させることによりエポキシ変性ポリイミドが得られる。このエポキシ変性ポリイミドは、可溶性を示すが、さらには熱可塑性を示すものが好ましく、350℃以下のガラス転移温度(T_g)が

好ましい。

反応に用いられる溶媒は、エポキシ基とは反応せず、水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N－メチル－2－ピロリドン、N－ビニル－2－ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 γ -ブチロラクトン等、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。本発明のエポキシ変性ポリイミドは最終的には溶媒が除去して用いられる場合が殆どであるので、なるべく沸点の低いものを選択することも重要である。

ここで、水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドと反応させるエポキシ化合物について説明する。好ましいエポキシ化合物としては、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物やエポキシ基と炭素－炭素二重結合或いは炭素－炭素三重結合を有する化合物が挙げられる。

エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っている化合物をいい次のように例示できる。例えば、エピコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60（油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（三井化学）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱

瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂などがあげられる。

エポキシ基と炭素-炭素二重結合を有する化合物とは、エポキシ基と炭素-炭素二重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。即ちアリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクレート・グリシジルビニルエーテル等である。

エポキシ基と炭素-炭素三重結合を有する化合物とは、エポキシ基と炭素-炭素三重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。即ちプロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等である。

これらのエポキシ化合物及び水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドとを反応させるためには、これらを有機溶媒に溶解し加熱により反応させる。任意の溶解方法で良いが、反応温度は40℃以上130℃以下が好ましい。特に炭素-炭素二重結合や炭素-炭素三重結合を有するエポキシ化合物については、炭素-炭素二重結合・炭素-炭素三重結合が熱により分解或いは架橋しない程度の温度で反応させることが好ましく、具体的には40℃以上100℃以下、さらに好ましくは50℃以上90℃以下である。反応時間は数分程度から8時間程度である。このようにして、エポキシ変性ポリイミドの溶液を得ることができる。なお、このエポキシ変性ポリイミド溶液には、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよいし、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

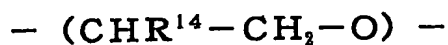
本発明のエポキシ変性ポリイミドに、エポキシ樹脂用として通常用いられる硬化剤を配合すると良好な物性の硬化物が得られることがある。この傾向は、水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドにエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を反応させて得たエポキシ変性ポリイミドにおいて特に顕著である。この場合のエポキシ樹脂用の硬化剤としてはアミン系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系等が代表例として示される。

炭素－炭素二重結合を有する化合物について、説明する。この成分を含むことにより、得られる組成物、ドライフィルムに熱圧着時の流動性を付与し、高い解像度を付与することができる。

芳香環を1個以上、かつ炭素－炭素二重結合を2個以上有する化合物であることが、好ましい。

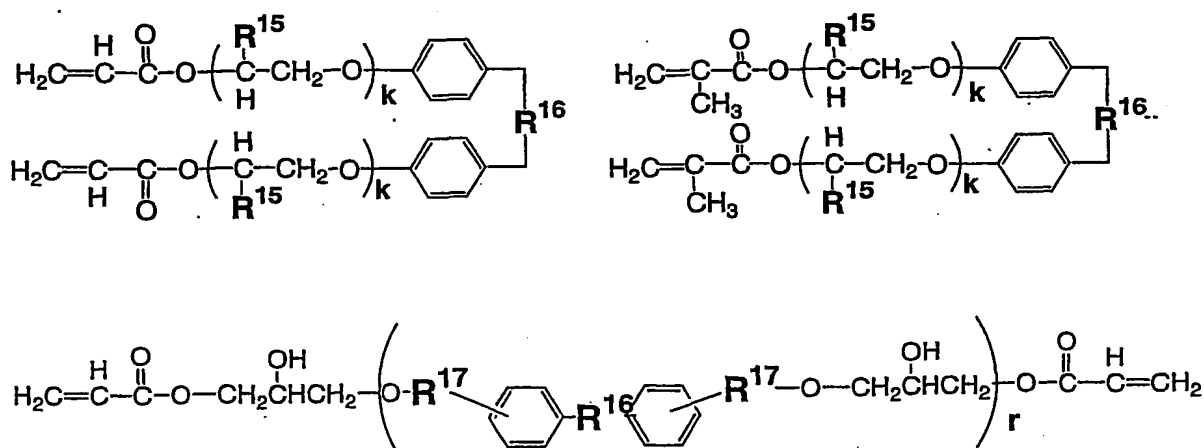
さらには、炭素－炭素二重結合を有する化合物が、芳香環、複素環から選択される少なくとも1種以上を1分子中に1個以上有するアクリル系化合物であることが好ましい。

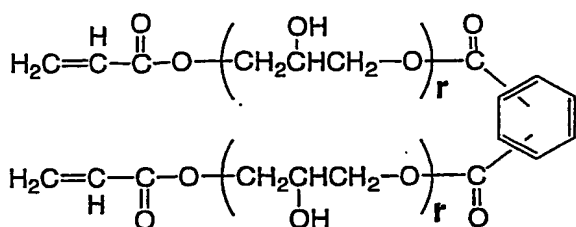
特に一分子中に



で示す繰り返し単位（ただし、 R^{14} は、水素もしくはメチル基、）を1個以上40個以下持つような構造の化合物を選ぶことにより、硬化前のモノマーがアルカリ溶液への溶解しやすいため、未露光部の樹脂はアルカリ溶液によりすみやかに溶解除去され、短時間で良好な解像度を付与することができる。

この成分は、下記群（V I）：





群 (V I)

(ただし、式中 R^{15} は水素もしくはメチル基、もしくはエチル基、 R^{16} は2価の有機基、 R^{17} は単結合もしくは2価の有機基、 k は同一または異なって2から20までの整数、 r は同一または異なって1から10までの整数)で表されるような、芳香環を1以上有するジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。

また、 k および r が21以上のものは、材料の入手が困難であるのと、アルカリ溶液への溶解性は良好であるが作成したフィルムが吸湿しやすくなる傾向があり好ましくない。

好ましくは、群(VI)において、 k および r が2から5であるジ(メタ)アクリレート化合物と、群(VI)において k および r が11から16であるジ(メタ)アクリレート化合物を混合して用いることが好ましい。

この混合比は、前者1重量部に対し、後者0.1～100重量部であることが好ましい。群(VI)において、 k および r が2～10であるジ(メタ)アクリレート化合物のみを用いると、組成物のアルカリ溶液への溶解性に劣り、良好な現像性を持つことができなくなる傾向がある。

これらの、1分子中に芳香環を1以上、炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物としては、以下のものが例示できる。

例えば、ビスフェノールF EO変性($n=2\sim50$)ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性($n=2\sim50$)ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性($n=2\sim50$)ジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘ

キサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 β -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクレート、ステアリルメタクレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクレート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレングリコールジメタクレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクレート、ネオペンチルグリコールジメタクレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリ

エチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、1, 4-ブタンジオールジメタクレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクレート、1, 9-ノナンジオールジメタクレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジメタクレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシジリアルルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロパーピタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物から得られる硬化後の感光性ドライフィルム

レジストの柔軟性を発現することができるという点から、炭素－炭素二重結合を有する化合物とそして、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート・ビスフェノールA EO変性ジアクリレート・ビスフェノールS EO変性ジアクリレート・ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート・ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート・ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレートを用いるのが好ましい。特に、ジアクリレートあるいはメタアクリレートの一分子中に含まれる変成するEOの繰返し単位が、2～50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2～40である。EOの繰返し単位により、アルカリ溶液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。50以上大きいと、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

この炭素－炭素二重結合を有する化合物は、本発明の可溶性ポリイミド100重量部に対し、1～200重量部配合することが好ましく、3～150重量部の範囲がさらに好ましい。1～200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。なお、炭素－炭素二重結合を有する化合物として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

また、本発明の感光性樹脂組成物の接着性を向上させるために、エポキシ樹脂を含有してもよい。エポキシ樹脂とは、エポキシ基を分子内にもっていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。

例えば、エピコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60（油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラルキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（三井化学）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂などが

あげられる。

また、エポキシ基と炭素－炭素二重結合・炭素－炭素三重結合を分子内に持っている化合物も混合することができる。例えば、アリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクレート・グリシジルビニルエーテル・プロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。

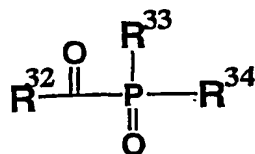
例えば、アロニックスM-210、M-211B（東亜合成製）、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200（新中村化学製）等のビスフェノールA E0変性ジ(メタ)アクリレート、アロニックスM-208（東亜合成製）等のビスフェノールF E0変性（ $n=2\sim20$ ）ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-250（ナガセ化成製）、ビスコート#540（大阪有機化学工業製）等のビスフェノールA P0変性（ $n=2\sim20$ ）ジ(メタ)アクリレート、デナコールアクリレートDA-721（ナガセ化成製）等のフタル酸P0変性ジアクリレート、さらにアロニックスM-215（東亜合成製）等のイソシアヌル酸 E0 変性ジアクリレートやアロニックスM-315（東亜合成製）、NKエステルA-9300（新中村化学製）等のイソシアヌル酸 E0 変性トリアクリレートなどのアクリレートを含有していてもよい。

なお、これらの成分は、上記化合物を1種類用いてもよいし、数種類の化合物を混合してもよい。

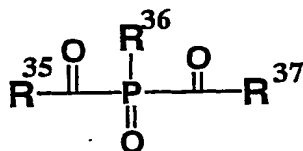
これら、炭素－炭素二重結合を有する成分は、（可溶性ポリイミド、一分子中に炭素－炭素二重結合を有する化合物、および光反応開始剤および／または増感剤）の合計量の5～90重量％配合されることが好ましい。5重量％より少ないと圧着可能温度が高く、かつ解像度が悪くなる傾向にあり、90重量％より多いとBステージ状態のフィルムにベタツキが見られ、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなり、さらに硬化物が脆くなりすぎる傾向にある。好ましくは、1～40重量％の範囲であり、さらに望ましくは、5～10重量％である。

次に、本発明の感光性樹脂組成物においては、感光性を付与するために、光反応開始剤を必須成分とする。

光反応開始剤として、光により g 線や i 線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物の一例として、下記一般式 (α ・ β で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物) が挙げられる。これにより発生したラジカルは、2 結合を有する反応基 (ビニル・アクリル・メタクリル・アリル等) と反応し架橋を促進する。



一般式 (a)



一般式(β)

(式中、 R^{32} 、 R^{35} 及び R^{37} は、 C_6H_5- 、 $C_6H_4(CH_3)-$ 、 $C_6H_2(CH_3)_3-$ 、 $(CH_3)_3C-$ 、 $C_6H_3Cl_2-$ を、 R^{33} 、 R^{34} 及び R^{36} は、 C_6H_5- 、メトキシ、エトキシ、 $C_6H_4(CH_3)-$ 、 $C_6H_2(CH_3)_3-$ を表す。)

特に一般式 (β) で表されるアシルフォスフィンオキシドは、α開裂により、4個のラジカルを発生するため好ましい。(一般式 (α) は、2個のラジカルを発生)

ラジカル開始剤として種々のパーオキサイドを下記の増感剤と組み合わせて用いることができる。特に3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンと増感剤との組み合わせが特に好ましい

本発明で用いられる感光性樹脂組成物には、露光現像により所望のパターンを描けるよう実用に供しうる感光感度を達成するため、増感剤を含むことができる

増感剤の好ましい例としては、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファークノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-

メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビントラプチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-オン、10-チオキサンテノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4; 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ゼンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されない。

増感剤は、本発明のポリイミド樹脂100重量部に対し、0.1~50重量部配合すること好ましく、0.3~20重量部とすることが、さらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましく

ない影響を及ぼすことがある。なお、増感剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

また、本発明で用いられる感光性樹脂用組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、光重合助剤を含むことができる。光重合助剤としては、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシメトキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシニトロベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート、ジ*t*-ブチルジペルオキシイソフタレート、トリ*t*-ブチルトリペルオキシトリメリテート、トリ*t*-ブチルトリペルオキシトリメシテート、テトラ*t*-ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*i*-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-

アジドベンザル) - 4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ (p-
 アジドベンザル) - 1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (p-アジドベン
 ザル) - 4-ピペリドン、3, 5-ジ (p-アジベンザル) - N-アセチル-4-ピ
 ペリドン、3, 5-ジ (p-アジドベンザル) - N-メトキシカルボニル-4-ピ
 ペリドン、2, 6-ジ (p-アジドベンザル) - 4-ヒドロキシシクロヘキサノン
 、2, 6-ジ (m-アジドベンザル) - 4-カルボキシシクロヘキサノン、2,
 6-ジ (m-アジドベンザル) - 4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-
 アジドベンザル) - 4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ (m-
 アジドベンザル) - N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザ
 ル) - 4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) - N-アセチル-4-
 ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) - N-メトキシカルボニル-4-
 ピペリドン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) - 4-ヒドロキシシクロヘ
 キサノン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) - 4-カルボキシシクロヘキ
 サノン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) - 4-シクロヘキサノン、3,
 5-ジ (p-アジドシンナミリデン) - N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-
 ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、
 4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリ
 オン-2- (o-アセチル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロ
 パントリオン-2- (o-n-プロピルカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェ
 ニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-メトキシカルボニル) オキシ
 ム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-エトキシ
 カルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-
 2- (o-ベンゾイル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパン
 トリオン-2- (o-フェニルオキシカルボニル) オキシム、1, 3-ピス (p-
 メチルフェニル) - 1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-ベンゾイル) オ
 キシム、1, 3-ピス (p-メトキシフェニル) - 1, 2, 3-プロパントリオン
 -2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1- (p-メトキシフェニル) -
 3- (p-ニトロフェニル) - 1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-フェ

ニルオキシカルボニル) オキシム等を用いることができるが、これらに限定されない。また、別の助剤として、トリエチルアミン・トリブチルアミン・トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。

光重合助剤は、可溶性ポリイミド100重量部に対し、0.1～50重量部配合されることが好ましく、0.3～20重量部の範囲がさらに好ましい。0.1～50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。なお、光重合助剤として1種類の化合物を用いてもよいし、数種を混合してもよい。

光反応開始剤および増感剤の総重量は、前記可溶性ポリイミド成分、および炭素-炭素二重結合を有する化合物成分および光反応開始剤および／または増感剤成分の合計重量を基準として0.001～10重量部配合すること好ましく、0.01～10重量部とすることが、さらに好ましい。0.001～10重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりする場合がある。なお、光反応開始剤および増感剤として、1種類の化合物を用いてもよいし、数種類を混合して用いてもよい。

これらを、溶媒に溶解することにより、簡便に混合することができ、本発明の感光性樹脂組成物を製造することができる。本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、これをカバーレイフィルムとして被覆したフレキシブルプリント配線板に、耐熱性、優れた機械特性、良好な電気絶縁性、耐アルカリ性を付与することができる。

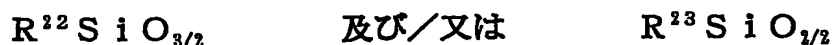
本発明の感光性樹脂組成物の1態様としては、(可溶性ポリイミド成分、炭素-炭素二重結合を有する化合物成分、光反応開始剤及び／または増感剤成分)の全量に対し、可溶性ポリイミド成分が、5～90重量%、好ましくは10～80重量%、炭素-炭素二重結合を有する化合物成分が、5～80重量%、好ましくは10～70重量%、光反応開始剤及び／または増感剤成分が、0.001～10重量%、好ましくは0.1～5重量%含まれることが好ましい。

特には、可溶性ポリイミドを、上記合計量の30～70重量%、かつ炭素-炭素二重結合を有する化合物を、合計量の10～50重量%、かつ光反応開始剤お

よび／または増感剤成分を、合計量の1～50重量％含有することが好ましい。

これらの混合比率を変化させることにより、感光性フィルムの耐熱性や圧着可能温度を調整することができる。

本発明の感光性樹脂組成物の他の実施態様としては、特定の化合物をさらに混合することにより、プラスチック材料の難燃性試験規格UL 94 V-0を満たすような難燃性および自己消火性を付与することができる。具体的には、さらに、リンを含有する化合物、または、ハロゲンを含有する化合物、または、



(R^{22} 、 R^{23} は、フェニル基、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基から選択される。)

で表される構造単位を有するフェニルシロキサン、

の難燃性付与化合物を含むことにより、優れた難燃性を獲得することができる。

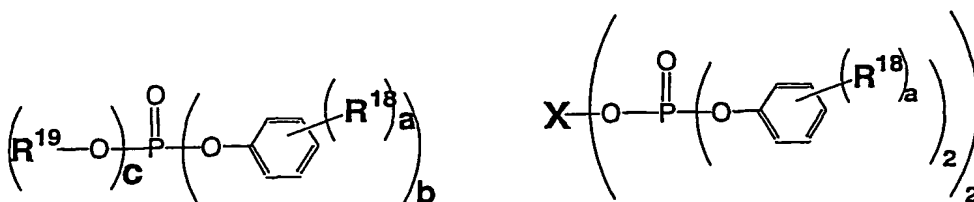
これらの化合物は、単一または2以上を組み合わせで添加してもよい。

上記の難燃性付与化合物のうち、リンを含有する化合物は、リン含量5.0重量％以上含まれることが好ましい。リン系化合物には難燃剤としての効果があることが一般的に知られており、硬化後の感光性カバーレイフィルムに難燃性や高い半田耐熱性を付与することができる。

この成分として、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、リン酸エステル（縮合リン酸エステルも含む）、亜リン酸エステルなどのリン化合物などが挙げられるが、可溶性ポリイミドとの相溶性の面からホスフィンオキサイド、またはリン酸エステル（縮合リン酸エステルも含む）であることが好ましい。また、リン含量は、好ましくは7.0重量％以上、さらに好ましくは8.0重量％以上であることが好ましい。

さらには、難燃性を付与でき、かつ耐加水分解性を持つという点から、群

(VII) :



群(VII)

(ただし、式中 R^{18} はメチル基、 R^{19} はアルキル基、 X は2価の有機基、 a は0から3までの整数、 b および c は $b+c=3$ を満たし、かつ b が2または3である整数)

で表される、芳香環を2つ以上有するリン酸エステルであることが好ましい。このようなリン酸エステル化合物は、アルカリ溶液に溶解するため、感光性カバレイの材料として用いた場合、アルカリ溶液で現像することができる。

リン含量5.0重量%以上でありかつ芳香環を2つ以上有するリン系化合物としては、以下のようなものが例示できる。

例えば、TPP（トリフェニルホスフェート）、TCP（トリクレジルホスフェート）、TXP（トリキシレニルホスフェート）、CDP（クレジルジフェニルホスフェート）、PX-110（クレジル2,6-キシレニルホスフェート）（いずれも大八化学製）などのリン酸エステル、CR-733S（レゾシノールジホスフェート）、CR-741、CR-747、PX-200（いずれも大八化学製）などの非ハロゲン系縮合リン酸エステル、ビスコートV3PA（大阪有機化学工業製）、MR-260（大八化学製）などのリン酸（メタ）アクリレート、亜リン酸トリフェニルエステルなどの亜リン酸エステルなどが挙げられる。

この成分には1分子中にさらにハロゲンを含有していてもよく、CLP（トリス（2-クロロエチル）ホスフェート）、TMCPP（トリス（クロロプロピル）ホスフェート）、CRP（トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート）、CR-900（トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート）（いずれも大八化学製）などの含ハロゲンリン酸エステルであってもよい。

リンを含有する化合物成分は、（可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を含

む化合物、光反応開始剤及び／または増感剤成分)の合計量の5～90重量%用いることが好ましい。5重量%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、90重量%より多いと、硬化後のカバーレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

本発明の感光性樹脂組成物の1実施態様としては、(可溶性ポリイミド、リンを含有する化合物、炭素-炭素二重結合、光反応開始剤および／または増感剤)を含有する化合物の合計量に対し、前記可溶性ポリイミドが、5～90重量%、リンを含有する化合物を5～90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物を5～90重量%、さらに光反応開始剤および／または増感剤を0.001～10重量%添加して調整されることが好ましい。

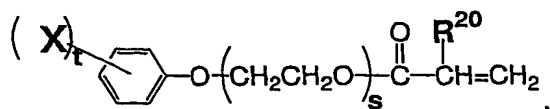
次に、難燃性付与化合物として、ハロゲンを含有する化合物について説明する。これらの化合物を用いることにより、硬化後の感光性カバーレイフィルムに難燃性や高い半田耐熱性を付与することができる。また、ハロゲンとしては、特に塩素または臭素を用いたものが一般的に用いられる。

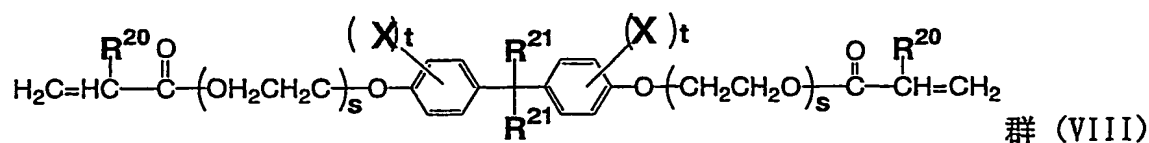
ハロゲンを含有する化合物成分のハロゲン含量は15%であることが好ましく、さらに好ましくは20%以上である。これより少ないと、難燃性を付与することが難しくなる傾向がある。

前記ハロゲンを含有する化合物が、含ハロゲン(メタ)アクリル系化合物、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上である。

また、硬化性反応基を持ち耐熱性と難燃性を同時に付与できる点から下記群(1)：

前記ハロゲンを含有する化合物が、下記群(VIII)：





(ただし、式中Xはハロゲン基、 R^{20} および R^{21} は水素もしくはメチル基、 s は0から10までの整数、 t は同一または異なって1から5までの整数)で表される(メタ)アクリル系化合物から選択される少なくとも1種類以上の化合物を含有することが好ましい。

含ハロゲン化合物のハロゲン含量は好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上、最も好ましくは50重量%以上であることが好ましく、難燃性の向上という点からは、ハロゲン含量は多ければ多いほど好ましい。

さらに難燃剤として、1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素-炭素二重結合を1個以上、かつ臭素を3つ以上有するような臭素系アクリル化合物であってもよい。難燃性の向上という点からは、臭素含量は多ければ多いほど好ましいが、環境対策としてプラスチック材料に含ハロゲン化合物を用いることは、あまり好ましくない。

臭素系アクリル化合物としては、例えばニューフロンティアBR-30(トリプロモフェニルアクリレート)、BR-30M(トリプロモフェニルメタクリレート)、BR-31(EO変性トリプロモフェニルアクリレート)、BR-42M(EO変性テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート)(いずれも第一工業製薬製)などの臭素系モノマー、ピロガードSR-245(第一工業製薬製)などの臭素化芳香族トリアジン、ピロガードSR-25.0、SR-400A(第一工業製薬製)などの臭素化芳香族ポリマー、ピロガードSR-990A(第一工業製薬製)などの臭素化芳香族化合物、などが挙げられる。

また、この難燃性付与成分は1分子中にハロゲン原子を有するリン系化合物であってもよく、このような化合物としては、CLP(トリス(2-クロロエチル)ホスフェート)、TMCPP(トリス(クロロプロピル)ホスフェート)、CRP(トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート)、CR-900(トリス(トリ

プロモネオペンチル) ホスフェート) (いずれも大八化学製) などの含ハロゲンリン酸エステルなどが挙げられる。

難燃性を付与し、かつ耐加水分解性を持つという点からは、リン系化合物は加圧加湿条件下で加水分解することがあるため、含臭素化合物とリン系化合物を併用すると難燃性の付与と耐加水分解性の両方を実現することが可能となる。

ハロゲンを含有する化合物成分は、(可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を含む化合物、ハロゲンを含有する化合物、光反応開始剤及び/または増感剤成分) の合計量の5~90重量%用いることが好ましい。5重量%より少ないと硬化後のカバーレイフィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、90重量%より多いと硬化後のカバーレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

本発明の感光性樹脂組成物の1実施態様としては、(可溶性ポリイミド、ハロゲンを含有する化合物、炭素-炭素二重結合を含有する化合物、光反応開始剤及び/または増感剤) の合計量に対し、前記可溶性ポリイミドが、5~90重量%、ハロゲンを含有する化合物を5~90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物を5~90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤を0.001~10重量%添加することが好ましい。

また、三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを添加すると、プラスチックの熱分解開始温度域で、酸化アンチモンが難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを生成するため、相乗的に難燃性を上げることができる。その添加量は、上記成分の合計重量を基準として0.1~10重量%であることが好ましく、さらに好ましくは1~6重量%であることが好ましい。

三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモンの白色粉末は有機溶媒に溶解しないため、その粉末の粒径が100 μm 以上であると、感光性樹脂組成物に混入すると白濁し、得られる感光性カバーレイフィルムに難燃性を付与することはできるが、透明性および現像性が低下する傾向にあるので100 μm 以下であることが好ましい。さらには、感光性カバーレイフィルムの透明性を失うことなく難燃性を上げるためには、粉末の粒径が50 μm 以下の三酸化アンチモンおよび/また

は五酸化アンチモンを用いることが好ましい。さらに好ましくは、粒径10 μm 以下、もっとも好ましくは粒径5 μm 以下の粉末である。

ただし、一般的に販売されている三酸化アンチモンの白色粉末は粒径が200～1500 μm であり、有機溶媒に溶解しないため、感光性樹脂組成物に混合すると、難燃性を付与することはできるが、作製したカバーレイフィルムの透明性が失われてしまう。それに対し、粉末の粒径が2～5 μm の五酸化アンチモンを用いれば、感光性カバーレイフィルムの透明性を失うことなく難燃性を上げることができる。

粒径が5～50 μm の五酸化アンチモンとしては、サンエポックNA-3181、NA-4800（日産化学製）、などが挙げられる。

三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンは、粉末のまま感光性樹脂組成物に混入してもよいし、感光性樹脂組成物中で粉末が沈降するようであれば、粉末を有機溶媒に分散させ、ゾル状にしてから混入してもよい。ゾル状にするための具体的な方法としては、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンの粉末とともに分散剤を有機溶媒に添加し、ネットワークを形成して粉末の沈降を防ぐ役割を果たす。この分散剤としては気相法シリカ（二酸化ケイ素）とアルミナ（三酸化アルミニウム）の混合物を用いることができる。この分散剤は、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンの重量の2～5倍重量添加することが好ましい。

次に、難燃性付与化合物成分である、フェニルシロキサンについて説明する。

シリコーン樹脂の構造は、一般的に3官能性シロキサン単位（T単位）と、2官能性シロキサン単位（D単位）と、4官能性シロキサン単位（Q単位）との組合せで構成されるが、本発明で良好な組合せはT/D系、T/D/Q系、D/Q系等のD単位を含有する系であり、これにより良好な難燃性が与えられる。D単位は、いずれの組合せの場合でも10～95モル％含有される必要がある。D単位が10モル％未満であると、シリコーン樹脂に付与される可撓性が乏しく、その結果十分な難燃性が得られない。また、95モル％を超えると、可溶性ポリイミドとの分散性・溶解性が低下し、感光性樹脂組成物の外観及び光学的透明度や

強度が悪くなる。更に好ましくは、D単位の含有率は20～90モル%の範囲である。従って、上記良好なD単位含有率に応じて、T/D系の場合、T単位の含有率は5～90モル%の範囲であり、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合、T単位の含有率は0～89.99モル%、好ましくは10～79.99モル%であり、Q単位の含有率は0.01～50モル%である。空間の自由度さえ確保されていれば、難燃性の再現のためには酸化度の高いQ単位をより多量に含有している方がより有利であるが、シロキサン樹脂中にQ単位を60モル%を超えて含有すると、無機微粒子的性質が強くなりすぎるため、可溶性ポリイミド中への分散性が不良となるので、配合量はこれ以下に抑える必要がある。以上のシロキサン単位含有率範囲から、難燃性、加工性、成形品の性能などのバランスを考慮して、フェニルシロキサンの全重量のうち10～80重量%をT単位が占めるような領域を選択することが更に望ましい。

ここで、好ましい構成シロキサン単位を例示すると、3官能シロキサン単位（T単位）は、



2官能シロキサン単位は、

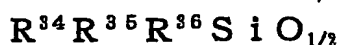


である。

この場合、可撓性を付与するD単位としてジメチルシロキサン単位（ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ）は、シリコーン樹脂に可撓性を付与する効果は最も大きいものの、反面、あまりこの部位が多すぎると難燃性が低下する傾向があるため難燃性の向上は難しく、多量に含有させることは望ましくない。従って、ジメチルシロキサン単位は、D単位は、全体中90モル%以下に抑えることが好ましい。メチルフェニルシロキサン単位（ $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{2/2}$ ）は、可撓性を付与できると同時に、フェニル基含有率を高くすることができるため最も好ましい。また、ジフェニルシロキサン単位（ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ ）は、高フェニル基含有率維持の点で優れるが、嵩高いフェニル基が一つのSi上に密集した構造であるため、多量に配合すると立体障害の大きな構造をオルガノポリシロキサン分子に

もたすため、シロキサン骨格の空間的自由度が低下し、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するのに必要な芳香環同士の重なりが困難になり、難燃化効果を低下させる場合がある。従って、D単位はこれら3原料を前述した範囲を満たすように配合して使用すればよいが、主としてメチルフェニルシロキサン単位を使用するのが好ましい。

フェニルシロキサン中には、T、D、Q各単位が上記範囲を満たしていれば、物性に影響を与えない範囲で、



(R^{34} , R^{35} , R^{36} はフェニル基か炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表されるシロキサン単位(M単位)を含有してもよい。

また、フェニルシロキサンの重量平均分子量は300～50,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が300未満では感光性樹脂組成物のBステージ状態で染み出してくることがあるため好ましくない。50,000を超えると現像液への溶解性が低下し、現像時間が長くなり加工性が低下することがある。更に好ましくは400～30,000の範囲である。

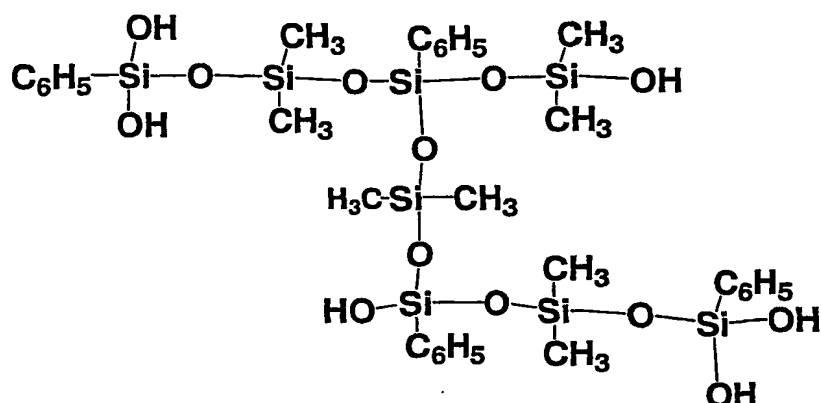
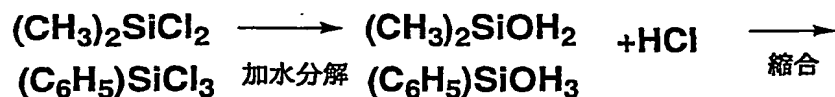
このようなフェニルシロキサンは公知の方法で製造できる。例えば、加水分解縮合反応により上記のシロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシラン及び／又はオルガノアルコキシシラン、あるいはその部分加水分解縮合物を、すべての加水分解性基(クロル基、アルコキシ基等)を加水分解するのに過剰の水と原料シラン化合物及び生成するオルガノポリシロキサンを溶解可能な有機溶剤の混合溶液中へ混合し、加水分解縮合反応させることで得られる。所望の重量平均分子量のオルガノポリシロキサンを得るには、反応温度及び時間、水、有機溶剤の配合量を調節することで可能である。使用する際、不要な有機溶剤を除去し、粉体化して使用してもよい。

フェニルシロキサンの合成の一例を例示する。例えば、下記説明図のように、



を加水分解し、縮合させると図に表されるような化合物が出来る。残っているOH基同士が縮合し、さらに高分子量化することができる。(但し、構造は一例で

あって反応の手が1と3であるため、種々の枝分かれができ、種々の構造をとる。))



$(\text{CH}_3)_4\text{SiCl}_4$ と $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{SiCl}_4$ の反応の割合を変えたり、 $a \cdot b \cdot d \cdot e$ の数を変えることにより種々のフェニルシロキサンを合成することが出来る。(但し、式中 $a \cdot b \cdot d \cdot e$ は、1～3の整数を表し、 $a + b = 4$ 、 $d + e = 4$ である。)

以下、導入されたメチル基とフェニル基のモル%の関係として、フェニル基含有率を書き式で表す。

フェニル基含有率 (%) = フェニル基のモル数 ÷ (フェニル基のモル数 + メチル基のモル数) × 100

上記説明図の場合、フェニル基含有率は、約33.3%となる。

フェニル基含有率の好ましい範囲は、10%以上である。さらに望ましくは、20%以上である。より好ましくは25%以上である。フェニル基含有率が小さければ難燃の効果は小さくなり、フェニル基含有率が高ければ高いほど、難燃の効果が高くなり望ましい。

フェニルシロキサン成分は、炭素-炭素二重結合を含有する成分の10～300重量%用いることが好ましい。10重量%より少ないと硬化後のカバレイフ

フィルムに難燃性を付与することが難しくなる傾向があり、300重量%より多いと、硬化後のカバレイフィルムの機械特性が悪くなる傾向がある。

本発明の感光性樹脂組成物の態様において、(可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を含有する化合物、および光反応開始剤および/または増感剤、フェニルシロキサン合計量)に対し、前記可溶性ポリイミドを、5~90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物を5~90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤を(可溶性ポリイミド成分、炭素-炭素二重結合を含有する化合物成分、フェニルシロキサン成分合計量)の0.001~10重量%、フェニルシロキサンを含有する化合物を、5~90重量%添加することが好ましい。

このようにして、感光性樹脂組成物の溶液を得ることができる。銅箔との接着性や現像性を上げるために、このエポキシ変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。

また、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂と混合しても良好な物性が得られるためこのましい。ここで用いられる熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド・ビスアリルナジイミド・フェノール樹脂・シアナート樹脂等があげられる。

また、本感光性樹脂組成物をドライフィルムレジストとして用いた場合、銅箔への接着強度を向上させるため、エポキシ樹脂は、上記成分の合計重量の1~10重量%添加してもよい。添加するエポキシ樹脂が1重量%より少ないと、本感光性ドライフィルムレジストの銅箔への接着強度を向上が期待できず、10重量%より多いと、硬化後のフィルムが硬く脆くなる傾向があるので好ましくない。

ここで用いるエポキシ樹脂としては、エポキシ基を分子内に2個以上持っていれば特に限定されないが、前記可溶性ポリイミド成分の変性に用いたエポキシ樹脂として例示したようなエピコート828(油化シェル社製)等のビスフェノール樹脂、180S65(油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70(油化シェル社製)等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60(油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロ

ールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリ
スヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノー
ルVG3101L（三井化学）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬）、T
ETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学）等のグリシジルアミン型樹
脂などを挙げることができる。

また、同時にエポキシ硬化剤をエポキシ樹脂に対して1～10重量%添加する
と、効率よく硬化が進むため好ましい。エポキシ硬化剤としては、4,4'-ジアミ
ノジフェニルメタン等のアミン化合物が一般的に用いられる。

本発明の感光性樹脂組成物と、通常エポキシ樹脂の硬化剤と混合すれば、よい
物性の硬化物が得られるため望ましい。エポキシ樹脂の硬化剤であれば、アミン
系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系どのような系を用いてもよい。また、種
々のカップリング剤を混合してもよい。

本発明で用いられる感光性組成物は、適当な有機溶媒を含んでいてもよい。適
当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供すること
ができ、塗布乾燥する際便利である。

濃度は数重量%～80重量%程度が好ましい。必要な塗布厚みにより温度を適
宜決定する。厚い厚みが必要な場合は高濃度に、薄い厚みが必要な場合は低濃度
に調整することが好ましい。

この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望
ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン
、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチル
アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-
アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコ
ールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロ
ラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩
化メチレンなどが好適な例としてあげられる。これらは単独で用いても良いし、
混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、ポリイミドの合成反応
で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後の可溶性ポリイミドに

新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。

このようにして得られた感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させてフィルム状の感光性ドライフィルムレジストとする。この際、金属やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルムとして取り扱ってもよい。また、PET等のフィルムの上に積層されたままの状態で用いられることもできる。この感光性樹脂組成物の乾燥温度は、熱によりエポキシ或いは、二重結合・三重結合がつぶれてしまわない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下である。

上記成分の混合比率を変化させることにより、感光性フィルムの耐熱性や圧着可能温度を調整することができる。

ここで、圧着可能温度とは、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストフィルムを、CCL等に圧着する際に必要な温度であり、フィルムの素材によって、その温度範囲が異なる。Bステージ状態での圧着可能温度は、好ましくは20℃～150℃であり、この温度範囲に圧着可能温度がない感光性フィルムは、使用上の問題が生じる恐れがある。具体的には、これより高い温度でなければ圧着できない感光性フィルムは、本来は光の照射により進むべき反応が熱により進んでしまったり、圧着温度と常温との温度差が大きくなりすぎて、冷却後、感光性フィルムと被着体との熱膨張係数の差によるそりやカールが発生するおそれがある。また、これより低い温度でなければ圧着出来ない感光性フィルムでは、感光性フィルムの冷却が必要となり、各工程の温度差によって表面が結露し、結露水が感光性フィルムの特性を損ねるおそれがある。

感光性ドライフィルムレジストを製造するに際しては、まず、可溶性ポリイミド成分と、炭素-炭素二重結合を有する化合物成分、光反応開始剤および／または増感剤、さらに難燃性付与化合物成分、その他添加剤を含む感光性樹脂組成物を有機溶剤に均一に溶解する。

ここで用いる有機溶剤は、感光性樹脂組成物を溶解する溶媒であればよく、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどが用いられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。後に、溶媒の除去を行うので、可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、および光反応開始剤および／または増感剤、さらに難燃性付与化合物成分を溶解し得る、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性組成物を半硬化状態（Bステージ）で保ったものであり、熱プレスもしくはラミネート加工時には流動性を持ち、フレキシブルプリント配線板の回路の凸凹に追従して密着する。露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱キュアにより硬化が完了するように設計される。

通常、FPCの工程は、長尺のフィルムに接着剤塗布・乾燥・銅箔と連続ラミネートされ、生産性がよい。しかし、従来の技術でも述べたように、従来は貼り合わせる前の感光性カバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工を施していた。カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、しかも小さなワークサイズでパッチで張り合わせるため作業性及び位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

これに対し、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、150℃以下の温度でラミネートでき、接着剤を介さずに直接にプリント基板に積層することが可能

である。ラミネート温度は、低いほうが好ましく、好ましくは130℃以下、更に好ましくは20℃～110℃以下である。

また、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、FPCと感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせてから、露光・現像することにより、FPC端子部と接合するための穴をあけることができ、位置精度・作業性の問題を改善することができる。

FPCは、半田で接合する際に200℃以上の高温に数秒曝し接合する。従って、硬化後の感光性ドライフィルムレジストの耐熱温度が高いほうが好ましく、硬化後の感光性ドライフィルムレジスト単独の熱分解開始温度は、300℃以上であり、好ましくは、320℃以上、更に好ましくは340℃以上である。

FPCの導体層には、主に銅が用いられる。200℃を超える温度に、銅を曝せば、徐々に銅の結晶構造が変化し、強度が低下する。よって、硬化温度を200℃以下にすることが必要である。

本発明の感光性ドライフィルムレジストは、厚みが10～50 μmであり、さらに好ましくは20～40 μmである。感光性ドライフィルムレジストの厚みが小さすぎると、フレキシブルプリント配線板上の銅の回路とベースのポリイミドフィルムとの凸凹を埋め込むことができず、また、貼り合わせた後の表面の平坦性を保つことができないという点から、好ましくない。また、厚みが大きすぎると、微細なパターンを現像しにくく、またサンプルの反りが発生しやすいという点から好ましくない。

感光性ドライフィルムレジストは、上記得られた感光性樹脂組成物の単層のフィルムとすることができる。

また、溶液状となった感光性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレートフィルムなどの支持体上に均一に塗布した後、加熱および／もしくは熱風吹き付けにより溶剤を除去し、感光性ドライフィルムレジストと支持体の2層構造とすることもできる。

支持体としては、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストへの密着に優れているものが好ましく、露光により光架橋反応が始まると、支持体の剥離し

やすくなるように表面処理されているものが好ましい。

支持体は、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと省略する）フィルム、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドフィルムなど通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。また、支持体の感光性フィルムとの接合面については、剥離しやすいように表面処理されているものが好ましい。ある程度の耐熱性を有し、比較的安価であり入手が容易であることから、支持体としてはPETフィルムが特に好ましい。

支持体の上に作製した感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムを室温でラミネートすることにより、密着させる。

さらに、感光性樹脂組成物を支持体に塗布し乾燥して作製した感光性ドライフィルムレジストの上には、ポリエチレンフィルムなどの保護フィルムを積層し3層構造フィルムとすることが好ましい。空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ、感光性ドライフィルムレジストの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。

保護フィルムは、一般にはポリエチレンフィルムが安価で剥離性が良いことからよく用いられるが、特に、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性を同時に持つフィルムを用いることが好ましい。

代表的には「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」（以下（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）と「延伸ポリエチレンフィルム」（以下OPEフィルムと略す）との貼り合わせ体、もしくは「ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体」と「ポリエチレン」の同時押し出し製法によるフィルム（PEフィルムの面と（PE+EVA）共重合体フィルムの面を持つ）からなり、かつ該（PE+EVA）共重合体フィルム面が上記感光性ドライフィルムレジストとの接合面を形成していることを特徴とする。

保護フィルムの製法には、主に二つの方法がある。2種類のフィルムを貼り合わせる製法と、2種類の樹脂の同時押し出しによるフィルム作製法である。

貼り合わせによる製法では、（PE+EVA）共重合体フィルムとOPEフィルムの貼り合わせにより作製する。また、エチレンビニルアルコール樹脂フィル

ムとOPEフィルムの貼り合わせにより作製してもよい。フィルムの貼り合わせ面にはうすく接着剤をコーティングするのが一般的である。この場合、OPEフィルムと貼り合わされる(P E + E V A) 共重合体フィルム面は、コロナ処理などの易接着化処理を施したものが好ましい。

2種類の樹脂の同時押し出しによるフィルム作製法では、ポリエチレン樹脂と、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂を同時に押し出しながらフィルム化することによって作製される。この方法では、片面がPEフィルム面、もう片面が(P E + E V A) 共重合体フィルム面となるフィルムが得られる。

この(P E + E V A) 共重合体フィルムとしては潤滑剤、静電防止剤などの添加剤を含まないことが好ましい。該(P E + E V A) 共重合体フィルムは感光性ドライフィルムレジストと直接に接するので、これらの添加剤が保護フィルムからブリードアウトして感光性ドライフィルムレジストに転写すると、感光性ドライフィルムレジストとCCLとの密着性や接着性を低下させるおそれがある。従って、保護フィルムに添加剤を使用したり、表面処理を行ったりする場合は、これらの点に十分配慮する必要がある。

(P E + E V A) 共重合体フィルムの厚みは薄いほうが好ましいが、ハンドリング性の面から2～50 μm が好ましい。この(P E + E V A) 共重合体フィルムは、感光性フィルムへの密着性がよく、感光性フィルムの乾燥などの変質を防ぐことができ、同時に感光性ドライフィルムレジストの使用時には剥離が容易であるという特徴がある。

貼り合わせ製法による保護シートに用いられるOPEフィルムは、(P E + E V A) 共重合体フィルムの補強体として貼り合わされるものであるが、その厚みは10～50 μm が好ましい。厚みが薄すぎるとしわになりやすい傾向がある。特に10～30 μm の範囲にあることが好ましい。このOPEフィルムは、シートを巻物にした場合に、滑りがよくなるという特徴も好ましい理由の一つである。

貼り合わせ製法の場合、(P E + E V A) 共重合体フィルムとOPEフィルム

を貼り合わせる方法としては、種々挙げられるが、OPEフィルム上に接着剤を薄くコーティングし、乾燥した後、該接着剤面と（PE+EVA）共重合体フィルムのコロナ処理面とを熱ロールでラミネートするのが一般的である。上記貼り合わせに用いられる接着剤は、特に限定されるものではなく、通常の市販の接着剤が使用できるが、特にウレタン系接着剤が有効に使用される。

同時押し出し製法による保護シートの場合、同時押し出しの際に、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂の量と、ポリエチレン樹脂の量を調整することにより、作製されるシートの（PE+EVA）共重合体フィルムとPEフィルムそれぞれの厚みを制御することができる。この場合の（PE+EVA）共重合体フィルムとPEフィルムの厚みは、上記と同じ理由から、それぞれ2～50 μm 、10～50 μm であることが好ましい。

このようにして得られた感光性ドライフィルムレジストの使用法の一例について説明する。

得られた感光性ドライフィルムレジストとFPCを張り合わせる工程について説明する。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたFPCの導電体面を感光性ドライフィルムレジストにより保護する工程である。具体的に、FPCと感光性ドライフィルムフィルムレジストをあわせて、熱ラミネート、熱プレス或いは熱真空ラミネートにより張り合わせる。この時の温度は、熱によりエポキシ或いは、二重結合・三重結合がつぶれてしまわない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下、さらに好ましくは130℃以下である。

発明のフレキシブルプリント配線板用カバーレイは、上記製造された支持体／感光性ドライフィルムレジスト／保護フィルムからなる三層構造シートを用いても形成される。

本発明にかかる三層構造シートを用いてフレキシブルプリント配線板用カバーレイを製造するに際しては、保護フィルムを除去後、回路を形成したフレキシブルプリント配線板および感光性ドライフィルムレジストを加熱ラミネートにより積層する。二層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストと回路を形成

したフレキシブル配線板を加熱下ラミネートすることにより、感光性ドライフィルムレジストで密着被覆されたフレキシブルプリント配線板が製造される。積層時の温度が高すぎると感光性反応部位が架橋してフィルムが硬化してしまい感光性カバーレイとしての機能を失ってしまうため、積層時の温度は低いほうが好ましい。具体的には、60℃から150℃であり、さらに好ましくは80℃から120℃である。温度が低すぎると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が悪くなるため、フレキシブルプリント配線板上の微細な回路を被覆することが難しく、また密着性が悪くなる傾向がある。

このようにしてフレキシブルプリント配線板の上に、感光性ドライフィルムレジストその上に支持体の順に積層された状態となる。支持体は、積層が完了した時点で剥離してもよいし、露光が完了してから剥離してもよい。感光性ドライフィルムレジストの保護という点からは、フォトマスクパターンをのせて露光してから支持体を剥離するほうが好ましい。

感光性ドライフィルムレジストは、フレキシブルプリント配線板の回路上へ接着した後、紫外線などの光を照射後、加熱キュアすると、フィルムが硬化して、回路を絶縁保護するカバーレイとなる。

感光性ドライフィルムレジストに含まれる光反応開始剤は、通常波長が450 nm以下の光を吸収するため、照射する光は波長が300～430 nmの光を有効に放射する光源を用いるとよい。

本発明の感光性ドライフィルムレジストをフレキシブルプリント配線板の感光性カバーレイとして用いる場合、フレキシブルプリント配線板の回路上へ接着した後、フォトマスクパターンをのせて、露光し、現像することにより、所望の位置に穴をあけることができる。

つぎに、このドライフィルムレジストに、所定のパターンのフォトマスクを介して光を照射した後、塩基性溶液により未露光部を溶解除去して、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトレジスト現像装置を用いてもよい。

現像液としては、塩基性を有する水溶液あるいは有機溶媒を用いることができ

る。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては水でもよいし有機溶媒でもよい。一種類の化合物の溶液でもよく、2種類以上の化合物の溶液でもよい。

ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよく、二種類以上の溶媒を混合したものでもよい。塩基性化合物としては、1種類を用いてもよいし、2種類以上の化合物を用いてもよい。

塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性化合物の濃度は、通常0.1～50重量%とするが、支持基板等への影響などから、0.1～30重量%とすることが好ましい。なお、現像液は、ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン・N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を一部含有していてもよい。

塩基性化合物としては、1種類を用いてもよいし、2種類以上の化合物を用いてもよい。塩基性化合物の濃度は、通常0.1～10重量%とするが、フィルムへの影響などから、0.1～5重量%とすることが好ましい。上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。

上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられ、具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール

、2- (2-ジエチルアミノエトキシ) エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N- (2-アミノエチル) エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水にあるいはアルコールに可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもかまわない。

現像によって形成したパターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。

上述の処理によって得られたパターンを、20℃から200℃までの選ばれた温度で加熱処理することにより、本発明のポリイミドからなる樹脂パターンが高解像度で得られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。

このようにして本発明の感光性ドライフィルムレジストをもちいてFPCのカバーレイを作成することができる。

さらに、ポリイミドを主成分とすることにより、優れた電気絶縁性、耐熱性、機械特性を有するため、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、さらにパソコンのハードディスク装置のヘッド用の感光性カバーレイフィルムにも好適に用い得る。

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例中、ESDAは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、BAPS-Mは、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、DMAcは、N, N-ジメチルアセトアミド、DMFは、N, N-ジメチルホルムアミドを表す。

熱分解開始温度はセイコー電子工業製 TG/DTA220により、空气中昇温速度10℃/分で室温から500℃までの温度範囲を測定し、重量減少が5%となった温度を熱分解開始温度とした。

弾性率の測定は、JIS C 2318に準じた。

ピール接着強度は、JIS C 6481の引き剥がし強度(90度)に準じて行った。ただし、幅は、3mm幅で測定し、1cmに換算した。

重量平均分子量は、Waters製GPCを用いて以下条件で測定した。(カラム: Shodex製 KD-806M 2本、温度60℃、検出器: RI、流量: 1ml/分、展開液: DMF(臭化リチウム0.03M、リン酸0.03M)、試料濃度: 0.2wt%、注入量: 20μl、基準物質: ポリエチレンオキサイド)

イミド化率の測定：①ポリアミド酸溶液（DMF 溶液）をPETフィルム上にキャストし、100℃10分、130℃10分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、150℃60分、200℃60分、250℃60分加熱し、5 μ m厚みポリイミドフィルムを得る。②実施例或いは比較例で作成したポリイミドをDMFに溶かし、PETフィルム上にキャストし、100℃30分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、真空オーブン中で、80℃5 mmHgの条件で12時間加熱乾燥し、5 μ m厚みのポリイミドフィルムを得た。それぞれのフィルムのIRを測定し、イミドの吸収／ベンゼン環の吸収の比を求める。①で得たイミドの吸収／ベンゼン環の比をイミド化率100%とした時の、②のイミドの吸収／ベンゼン環の比が何%に相当するかを求める。これをイミド化率とする。

COOH当量（カルボン酸当量）とは、COOH一個あたりの平均分子量を意味する。

絶縁抵抗は、新日鐵化学製フレキシブル銅貼積層板（ポリイミド系の樹脂の両面に銅箔を形成している両面銅貼積層板）SC18-25-00WEの片面のみをエッチングにより銅箔を除去し、可他面のフレキシブル銅貼積層板とした。この片面の櫛型パターンを形成する。この櫛型パターンの上に、保護フィルムを剥離した感光性フィルムを積層し、条件100℃、20000 Pa・mでラミネートした。400nmの光を1800mJ/cm² だけ露光する。その後、180℃で2時間加熱して、カバーレイフィルムを積層した。20℃65%RHにて24時間、カバーフィルムの積層物を調湿した。20℃65%雰囲気下で、線間絶縁抵抗を測定した。測定機器は、アドバンテスト製デジタル超抵抗器R12706Aを用い、資料箱（アドバンテスト製テストフィクチャR12706A）の幅に調湿したカバーレイフィルムの積層物の電極端子（図1中、符号1）がテストソケットの端子に固定されるように取り付け、資料箱の蓋を閉じ、DC500V印加1分後の抵抗値を線間絶縁抵抗とした。図1は、ライン／スペース＝100 μ mの櫛型パターンである。

以下実施例1～4、および比較例1、2は、可溶性ポリイミドを用いた感光性樹脂組成物およびカバーレイフィルム、フレキシブルプリント基板を作製し、ピール強度、弾性率、伸び、熱分解開始温度、絶縁抵抗を測定した。

[実施例1]

攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M8、60g(0.02モル)、シロキサンジアミンとして信越化学製KF8010(前記一般式(2)において、 $i=3$ 、 $h=9$ 、 $R^{11}=CH_3$) 16.6g(0.02モル)、DMF200gをとり、ESDA57.65g(0.10モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン17.2g(0.06モル)をDMF75gに溶かし上記溶液に加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、6万であった。

このポリアミド酸溶液を、フッ素系樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分210℃30分、5mmHgの圧力で減圧加熱した。

真空オーブンより取り出し、96gのカルボン酸を有する可溶性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.2万、イミド化率は100%であった。(COOH当量804)

<エポキシ変性ポリイミドの合成>

上記で合成したポリイミド33gをジオキサラン66gに溶解し、グリシジルメタクレート6.4g(45ミリモル)、トリエチルアミン0.1g加えた。70℃で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

エポキシ変性ポリイミド溶液100gに光反応開始剤として、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5g(1.2ミリモル)、新中村化学製ABE-30(ビスフェノールA EO変性($n=30$)ジアクリレート) 25g、重合禁止剤としてメトキシフェノール10mgを添加した溶液を25μm厚みペットフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し

、65℃5分乾燥して、感光性ポリイミドの38 μ m厚み/25 μ m厚みPETフィルムとの2層フィルムを得た。

銅箔（三井金属3EC-VLP 1オンス）/感光性ポリイミドフィルム38 μ m/25 μ m厚みPETフィルムとなるように重ねて、100℃、100N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光し（露光条件：400nmの光が10mJ/cm²）、PETフィルムを剥がしてから100℃3分間ポストバークし、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、11.8N/cm（1.2kg重/cm）であり、100 μ mのライン/スペースのパターンを形成することができ、かつ260℃の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1000N/mm²で、伸びは、25%で、熱分解開始温度は370℃であった。

上記フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチングしてライン/スペース=100/100 μ m櫛型（図1）を作成した。（感光性ポリイミド/銅箔の構成）
これに銅箔のパターンを被覆するように感光性ポリイミドフィルム38 μ m/25 μ m厚みPETフィルムとなるように重ねて、100℃、100N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光し（露光条件：400nmの光が10mJ/cm²）、PETフィルムを剥がしてから100℃3分間ポストバークし、180℃2時間の条件で硬化した。（感光性ポリイミド/銅箔/感光性ポリイミドの構成のフレキシブルプリント基板）このフレキシブルプリント基板を下記条件で調湿後のDC500V印加後、1分後の抵抗値（絶縁抵抗）を測定した。

①常態20℃/65%RH/24hrs調湿後=9×10¹⁵ Ω

②加湿35℃/85%RH/24hrs調湿後=3×10¹⁵ Ω

銅箔/感光性ポリイミドフィルム38/25 μ m厚みPETフィルムとなるように重ねて、100℃、100N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、ライン/スペース=100/100 μ mのマスキをかぶせ、3分間露光し（露

光条件：400nmの光が $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）、PETフィルムを剥がしてから 100°C 3分間ポストバークし、1%のKOHの水溶液（液温 40°C ）で現像後、 180°C 2時間の条件で硬化した。この感光性カバーレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン/スペース=100/100 μm のパターンを描くことができていた。

〔実施例2〕

実施例1で合成したエポキシ変成ポリイミド溶液100g、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド0.5g（1.2ミリモル）、東亜合成製アロニックスM-208（ビスフェノールF EO変性（ $n \approx 2$ ）ジアクリレート）5g、新中村化学製ABE-30（ビスフェノールA EO変性（ $n \approx 30$ ）ジアクリレート）20g、重合禁止剤としてメトキシフェノール10mgを添加した溶液を25 μm 厚みPETフィルム上に塗布し、 45°C 5分乾燥し、PETフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、 65°C 5分乾燥して、感光性ポリイミドの38 μm 厚み/25 μm 厚みPETフィルムの2層フィルムを得た。

実施例1と同様にして、このフレキシブル銅貼板の接着強度は、 $10.8\text{N}/\text{cm}$ （1.1kg重/cm）であり、100 μm のライン/スペースのパターンを形成することができ、かつ 260°C の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドの弾性率は、 $1500\text{N}/\text{mm}^2$ で、伸びは、20%で、熱分解開始温度は、 375°C であった。

実施例1と同様にフレキシブルプリント基板を作成し、24時間調湿後の絶縁抵抗を測定した。

①常態 $20^\circ\text{C}/65\%\text{RH}/24\text{hrs}$ 調湿後= $8 \times 10^{15}\Omega$

②加湿 $35^\circ\text{C}/85\%\text{RH}/24\text{hrs}$ 調湿後= $3 \times 10^{15}\Omega$

銅箔/感光性ポリイミドフィルム38/25 μm 厚みPETフィルムとなるように重ねて、 100°C 、 $100\text{N}/\text{cm}$ の条件でラミネートした。ラミネート後

、ライン／スペース＝100／100 μm のマスクをかぶせ、3分間露光し（露光条件：400 nmの光が10 mJ / cm^2 ）、PETフィルムを剥がしてから100℃3分間ポストバークし、1%のKOHの水溶液（液温40℃）で現像後、180℃2時間の条件で硬化した。この感光性カバレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン／スペース＝100／100 μm のパターンを描くことができていた。

〔実施例3〕

攪拌機を設置した2000 mlのセパラブルフラスコにBAPS-M 8.6 g（0.02モル）、DMF 260 gをとり、ESDA 57.65 g（0.1モル）を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。シリコンジアミン 信越化学製KF8010 24.9 g（0.03モル）を加えて、30分間攪拌し、次いで2,5-ジアミノテレフタル酸9.81 g（0.05モル）ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のMwは、5.3万であった。この際氷水で冷却して反応を行った。このポリアミド酸溶液を、フッ素系樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分210℃30分、5 mmHgの圧力で減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、10.5 gの水酸基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.0万、イミド化率は100%であった。（COOH当量974）

＜エポキシ変性ポリイミドの合成＞

上記で合成したポリイミド33 gをジオキソラン66 gに溶解し、油化シェル製ビスフェノール型エポキシ樹脂828 15.2 g（40ミリモル）、トリエチルアミン0.1 gを加えた。70℃で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

上記のエポキシ変性ポリイミド溶液100 gに、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン0.3 g、日本油脂製BTB（25%トルエン溶液）1.0 g、新中村化学製ABE-30（ビスフェノールA EO変性（ $n \approx 30$ ）

ジアクリレート) 20 g、新中村化学製ABE-10 (ビスフェノールA E
O変性 (n≒10) ジアクリレート) 5 g、重合禁止剤としてメトキシフェノール
10 mgを添加し感光性組成物を調製した。この溶液を25 μm厚みペットフ
ィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、ペットフィルムを剥がし、ピン枠にて
固定し、65℃5分乾燥して、感光性ポリイミドの38 μm厚み/25 μm厚み
PETフィルムの2層フィルムを得た。

実施例1と同様に、このフレキシブル銅貼板の接着強度は、10 N/cm (1
02 kg重/cm) であり、100 μmのライン/スペースのパターンを形成
することができ、かつ260℃の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察され
なかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感
光性ポリイミドの弾性率は、1250/mm²で、伸びは、25%で、熱分解開
始温度は、380℃であった。

実施例1と同様にフレキシブルプリント基板を作成し、24時間調湿後の絶縁
抵抗を測定した。

①常態20℃/65%RH/24hrs 調湿後=7×10¹⁵Ω

②加湿35℃/85%RH/24hrs 調湿後=1×10¹⁵Ω

銅箔/感光性ポリイミドフィルム38/25 μm厚みPETフィルムとなるよ
うに重ねて、100℃、100 N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後
、ライン/スペース=100/100 μmのマスクをかぶせ、3分間露光し (露
光条件: 400 nmの光が10 mJ/cm²)、PETフィルムを剥がしてから
100℃3分間ポストバークし、1%のKOHの水溶液 (液温40℃) で現像後
、180℃2時間の条件で硬化した。この感光性カバーレイフィルムのパターン
を顕微鏡にて観察したところ、ライン/スペース=100/100 μmのパター
ンを描くことができていた。

[実施例4]

実施例1の可溶性イミドの原料構成比を以下にした以外は同様に行った。BA
PS-M17. 20 g (0.04モル)、シロキサンジアミン信越化学製KF8

010 (前記一般式(2)において、 $i=3$ 、 $h=9$ 、 $R^{11}=CH_3$) 24.
 9 g (0.03モル)、ESDA 57.65 g (0.10モル)、ビス(4-ア
 ミノ-3-カルボキシフェニル)メタン 8.6 g (0.03モル)
 得られたアミド酸の分子量は5.9万であった。同様にイミド化し、可溶性イミ
 ド104 gを得た。(COOH当量1746)

<エポキシ変性ポリイミドの合成>

上記で合成したポリイミド33 gをジオキソラン66 gに溶解し、グリシジル
 メタクレート3.6 g (25ミリモル)、トリエチルアミン0.1 gを加えた。
 70℃で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

実施例1と同様にして感光性ポリイミド/PETフィルムの2層フィルムを作
 成し、また実施例1と同様にフレキシブル銅貼板を作成した。

このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、11.8 N/cm (1.2 kg
 重/cm)であり、100 μ mのライン/スペースのパターンを形成することが
 でき、かつ260℃の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイ
 フィルムの弾性率は、1000 N/mm²で、伸びは、25%で、熱分解開始温
 度は370℃であった。

実施例1と同様にフレキシブルプリント基板を作成し、24時間調湿後の絶縁
 抵抗を測定した。

①常態20℃/65%RH/24hrs調湿後=6×10¹⁵Ω

②加湿35℃/85%RH/24hrs調湿後=2×10¹⁵Ω

銅箔/感光性ポリイミドフィルム60/25 μ m厚みPETフィルムとなるよ
 うに重ねて、100℃、100 N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後
 、ライン/スペース=100/100 μ mのマスクをかぶせ、3分間露光し(露
 光条件:400 nmの光が10 mJ/cm²)、PETフィルムを剥がしてから
 100℃3分間ポストバークし、0.5%のテトラメチルヒドロキシドのイソ
 プロピルアルコール/水=50/50重量比の溶液(液温40℃)で現像後、18
 0℃2時間の条件で硬化した。この感光性カバーレイフィルムのパターンを顕微

鏡にて観察したところ、ライン／スペース＝100／100 μm のパターンを描くことができていた。

〔比較例1〕

実施例1の可溶性イミドの原料構成比を以下にした以外は同様に行った。BA P S - M 1 7 . 2 2 g (0.04モル)、シロキサンジアミン信越化学製K F 8 0 1 0 (前記一般式(2)において、 $i=3$ 、 $h=9$ 、 $R^{11}=\text{CH}_3$) 24.9 g (0.03モル)、ESDA 5 7 . 6 5 g (0.10モル)、3,5-ジアミノ安息香酸4.56 g (0.03モル)得られたアミド酸の分子量は5.9万であった。同様にイミド化し、可溶性イミド99 gを得た。(COOH当量3358)

＜エポキシ変性ポリイミドの合成＞

上記で合成したポリイミド33 gをジオキソラン66 gに溶解し、グリシジルメタクレート1.4 g (10ミリモル)、トリエチルアミン0.1 gを加えた。70℃で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

実施例1と同様にして感光性ポリイミド／PETフィルムの2層フィルムを作成し、また実施例1と同様にフレキシブル銅貼板を作成した。

このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、11.8 N/cm (1.2 kg重/cm)であり、かつ260℃の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1000 N/mm²で、伸びは、25%で、熱分解開始温度は370℃であった。

実施例1と同様にフレキシブルプリント基板を作成し、24時間調湿後の絶縁抵抗を測定した。

①常態20℃／65%RH／24hrs調湿後＝ $7 \times 10^{15} \Omega$

②加湿35℃／85%RH／24hrs調湿後＝ $2 \times 10^{15} \Omega$

銅箔／感光性ポリイミドフィルム60／25 μm 厚みPETフィルムとなるよ

うに重ねて、100℃、100N/cmの条件でラミネートした。ラミネート後、ライン/スペース=100/100 μ mのマスクをかぶせ、3分間露光し（露光条件：400nmの光が10mJ/cm²）、PETフィルムを剥がしてから100℃3分間ポストバークし、1%のKOH水溶液（液温40℃）で現像を試みたが、未露光部が溶解せずパターンを描くことはできなかった。

〔比較例2〕

鐘淵化学工業製ポリイミドフィルム アピカル25NPI（25 μ m）/パイラックスLFO 100/銅箔（三井金属製3EC-VLP 1オンス）を重ね180℃1時間でプレスし、フレキシブル銅貼板を得た。これをエッチングしてライン/スペース=100/100 μ m櫛型（図1）を作成した。これにパイラックスLFO 100/アピカル25NPIを重ね上記条件でプレスしてカバーレイを貼ったフレキシブルプリント基板を得た。（NPI/パイラックス/銅箔/パイラックス/NPIの構成）

このフレキシブルプリント基板を下記条件で調湿後のDC500V印加後、1分後の抵抗値（絶縁抵抗）を測定した。

①常態20℃/65%RH/24hrs調湿後=1×10¹² Ω

②加湿35℃/85%RH/24hrs調湿後=5×10⁹ Ω

以下実施例5～8、比較例3、4は、可溶性ポリイミド、エポキシ変性ポリイミド、およびこれを用いる感光性ドライフィルムレジストおよび三層構造シートの作製を行い、アルカリ現像性、残膜率等感光性ドライフィルムレジストの評価を行った。

（1）感光性ドライフィルムレジストの作成

可溶性ポリイミド樹脂を有機溶媒に固形分30重量%になるように溶解させた後、アクリレート樹脂、光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整する。この感光性樹脂組成物のワニスをPETフィルム（厚み25 μ m）上に

、乾燥後の厚みが $40\mu\text{m}$ になるように塗布し、 45°C で5分、続いて 65°C で5分乾燥して有機溶剤を除去するとともに、感光性感光性ドライフィルムレジストをBステージとした。

(2) 三層構造シートの作製

次いで、保護シートとして積水化学(株)製プロテクト(品番#6221F)フィルム(厚み $50\mu\text{m}$)を用いた。このプロテクトフィルムは、ポリエチレン樹脂と、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂を同時に押し出す製法により作製されている。この保護フィルムの(P E + E V A)共重合体フィルム面が感光性ドライフィルムレジスト面と接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性感光性ドライフィルムレジストを作製した。ラミネート条件は、ロール温度 40°C 、ニップ圧は $1500\text{Pa}\cdot\text{m}$ とした。

(3) 感光性ドライフィルムレジストの評価

得られた感光性ドライフィルムレジストについて以下の方法により諸特性の評価を行なった。

<現像性>

三層構造シートの保護シートを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を電解銅箔 $35\mu\text{m}$ のダル面に積層し、遮光しながら 100°C 、 $20000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、 400nm の光を $1800\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光する。このサンプルのPETフィルムを剥離した後、 100°C 2分間加熱処理し、1%の水酸化カリウムの水溶液(液温 40°C)で3分間現像した。露光する前にカバーフィルムの上にのせるフォトマスクパターンは、 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 角、 $100\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去する。少なくとも $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば、合格とした。

<残膜率>

露光部分のレジストについて、現像前後の膜厚(銅箔の厚みは除く)を測定す

る。現像後のレジストの厚みを現像前のレジストの厚みで割った値に100をかけた値が残膜率である。残膜率は100%に近いほうがよく、95%以上を合格とする。

[実施例5]

ポリイミドの原料として、(2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸無水物(以下、ESDAと示す)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(以下、BAPS-Mと示す)、シリコンジアミン、ジアミノ安息香酸、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン(以下、MBAAと示す)を用いた。溶媒として、N, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)およびジオキソランを用いた。

(ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機を設置した500 mlのセパラブルフラスコにESDA 17.3 g (0.030 mol)、DMF 30 gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 5.15 g (0.018 mol)をDMF 9 gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(信越シリコーン製) 7.47 g (0.009 mol)を加え、1時間程度攪拌する。最後に、BAPS-M 1.29 g (0.003 mol)を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得ポリアミド溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40 gの可溶性ポリイミドを得た。

こうして合成したポリイミド15 gをジオキソラン50 gに溶解させ、Sc = 30%のワニスを作製した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製

した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、(2)の方法で保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 上記方法により合成したポリイミド樹脂

60重量部

(b) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-30)

20重量部

(c) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 10$) ジアクリレート (新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-10)

20重量部

(d) ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) 製イルガキュア819)

1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの現像性試験を行ったところ、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 角および $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できた。露光部分のレジストについて、現像前後の膜厚変化を測定したところ、残膜率は、97.5 %と良好であった。

[実施例6]

(変性ポリイミドの合成)

実施例5で合成したポリイミド20.8g (0.020 mol) をジオキソラン80gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030gを添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g (0.0264 mol) をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

以下に示す(e) ~ (h) 成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)

の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、(2)の方法で保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(e) 実施例5で合成した変性ポリイミド

50重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-30)

50重量部

(g) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

1重量部

(h) ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株) 製イルガキュア819)

1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの現像性試験を行ったところ、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 角および $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できた。露光部分のレジストについて、現像前後の膜厚変化を測定したところ、99.7%と大変良好であった。

[実施例7]

以下に示す(e)～(g)および(i)、(j)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(e) 実施例6で合成した変性ポリイミド

50重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-30)

50重量部

(g) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

1重量部

(i) 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン (シンコー技研(株) S-112)

1重量部

(j) 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン
1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの現像性試験を行ったところ、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角および $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できた。露光部分のレジストについて、現像前後の膜厚変化を測定したところ、97.2 %と良好であった。

[実施例 8]

以下に示す (a)、(b)、(d)、(k) 成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1) の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 実施例 5 で合成したポリイミド樹脂 60 重量部

(b) ビスフェノールA E〇変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) 20 重量部

(k) ビスフェノールF E〇変性 ($n \approx 2$) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックスM-208) 20 重量部

(d) ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製イルガキュア 819)
1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの現像性試験を行ったところ、 $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角の穴は現像できた。レジストの残膜率は95.8 %であった。

[比較例 3]

以下に示す (a)、(d)、(k)、(m) 成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1) の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 実施例 5 で合成したポリイミド樹脂 60 重量部

(k) ビスフェノールF EO変性 ($n \approx 2$) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックスM-208) 20重量部

(m) ポリエチレングリコールジアクリレート ($n \approx 4$) (東亜合成製アロニックスM-240) 20重量部

(d) ビス(2, 4, 6-トリメチルペンゾイル) フェニルホスフィンオキシサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製イルガキュア819) 1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの現像性試験を行ったところ、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角、 $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の穴はすべて現像できなかった。レジストの残膜率は97.8%であった。このように、

(B) 成分のアクリレート樹脂として、一分子中に $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$ の繰り返し単位を4つ持つが芳香環を持たないジアクリレートを用いると、アルカリ溶液で現像することができない。

ここで、現像液として、水酸化カリウム濃度が0.5%となるように、水とイソプロピルアルコールを重量比1:1で混合した液で希釈したものをを用いると、3分間で $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角の穴は現像できた。この場合の残膜率は89.1%であり、膜減りがやや大きかった。このように、有機溶媒を用いた現像液では現像しやすいが、レジストの溶解性が上がるために膜減りが大きくなりやすい傾向がある。

[比較例4]

以下に示す(e)、(g)、(i)、(j)、(n)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、(2)の方法で保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(e) 実施例6で合成した変性ポリイミド 70重量部

(n) ビスフェノールA EO変性 ($n \approx 1$) ジアクリレート (新中村化学 (株) 製NKエステルBPE-100) 30重量部

(g) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 1重量部

(i) 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (シンコー技研 (株) S-112) 1重量部

(j) 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの現像性試験を行ったところ、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角、 $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の穴はすべて現像できなかった。レジストの残膜率は96.4%であった。このように、アクリル樹脂として $n \approx 1$ のビスフェノールA EO変性ジアクリレートを用いると、アルカリ溶液で現像できない。

以下の実施例9~12、比較例5~7は、本発明の感光性樹脂組成物を用い、感光性ドライフィルムレジストおよび三層構造シートを作製した。感光性ドライフィルムレジストの評価はアルカリ現像性および、難燃性について行った。

<感光性ドライフィルムレジストの作成>

可溶性ポリイミド樹脂を有機溶媒に固形分30重量%になるように溶解させた後、アクリレート樹脂、光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整する。この感光性樹脂組成物のワニスをPETフィルム (厚み $25\mu\text{m}$) 上に、乾燥後の厚みが $25\mu\text{m}$ になるように塗布し、 45°C で5分、続いて 65°C で5分乾燥して有機溶剤を除去するとともに、感光性感光性ドライフィルムレジストをBステージとした。次いで、保護フィルムとしてポリエチレン樹脂とエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる積水化学 (株) 製プロテクト (品番#6221F) フィルムを感光性フィルム面と接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストを作製した。ラミネート条件は、ロール温度 40°C 、ニップ圧は $1500\text{Pa} \cdot \text{m}$ とした。

<感光性ドライフィルムレジストの評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて以下の方法により諸特性の評価を行った。

<難燃性試験>

プラスチック材料の難燃性試験規格UL 94に従い、以下のように難燃性試験を行った。三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を25 μm 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25AHフィルム）に遮光しながら100℃、20000 Pa・mでラミネート加工する。次に、400 nmの光を600 mJ / cm^2 だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオープンで2時間加熱キュアを行う。

このように作製したサンプルを寸法1.27 cm幅12.7 cm長さ×50 μm 厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）にカットしたものを20本用意する。

そのうち10本は①23℃ / 50%相対湿度 / 48時間で処理し、残りの10本は②70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件（①、②）につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（10本の平均）で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するものは不合格である。

<現像性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を電解銅箔35 μm のダル面に積層し、遮光しながら100℃、20000 Pa・mでラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、400 nmの光を1800 mJ / cm^2 だけ露光する。このサンプルの支持体フィルムを剥離した後、100℃2分間加熱処理し、1%の水酸化カリウムの水

溶液（液温40℃）で3分間現像した。露光する前にカバーフィルムの上にのせるフォトリソパターンは、500 μm × 500 μm 角、200 μm × 200 μm 角、100 μm × 100 μm 角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去する。少なくとも500 μm × 500 μm 角の穴が現像できていれば、合格とした。

【実施例9】

ポリイミドの原料として、(2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3,3',4,4'-テトラカルボン酸無水物（以下、ESDAと示す）、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下、BAPS-Mと示す）、シリコンジアミン、ジアミノ安息香酸、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン（以下、MBAAと示す）を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

（ポリイミド樹脂の合成）

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA 17.3g（0.030 mol）、DMF 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 5.15g（0.018 mol）をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010（信越シリコン製）7.47g（0.009 mol）を加え、1時間程度攪拌する。最後に、BAPS-M 1.29g（0.003 mol）を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得ポリイミド溶液をテフロン（R）コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gの可溶性ポリイミドを得た。こうして合成したポリイミド15gをジオキソラン50gに溶解させ、Sc=30%のワニスを作製した。

（感光性ドライフィルムレジストの作製）

以下に示す（a）～（d）成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、（1）の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製し

た。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

- (a) 上記方法により合成したポリイミド樹脂 60重量部
- (b) ビスフェノールA EO変性 ($m+n=30$) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 5重量部
- (c) TPP (トリフェニルホスフェート) 35重量部
- (d) ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819) 1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4秒で消え、規格UL94V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角および $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【実施例10】

(変性ポリイミドの合成)

実施例9で合成したポリイミド20.8g (0.020 mol)をジオキサラン80gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030gを添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g (0.0264 mol)をジオキサラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートし

て三層構造シートを作成した。

(e) 上記で合成した変性ポリイミド 50重量部 (b) ビスフェノールA E O
変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート

(新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-30) 5重量部

(f) ビスフェノールA E O変性 ($m+n \cong 4$) ジアクリレート

(東亜合成(株) 製アロニックスM-211B) 10重量部

(g) PX-200 (大八化学(株) 製) 35重量部

(h) エポキシ樹脂エピコート828 (油化シェル(株) 製) 3重量部

(i) 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 1重量部

(j) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1重量部

(k) 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン
1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4.5秒で消え、規格UL94V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角および $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【実施例11】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(e) 実施例10で合成した変性ポリイミド 50重量部

(f) ビスフェノールA E O変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート

(新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-30) 10重量部

(l) TXP (トリキシレニルホスフェート) 40重量部

(j) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1重量部

(k) 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン

1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎は平均 3 秒で消え、規格 UL 94 V-0 に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ 角、 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 角および $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【実施例 12】

以下に示す (a)、(b)、(d)、(k) 成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1) の方法で PET フィルム上に B ステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 実施例 9 で合成したポリイミド樹脂 50 重量部

(b) ビスフェノール A E O 変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート

(新中村化学工業 (株) 製 NK エステル A-BPE-30) 5 重量部

(o) CR-733S (トリキシレニルホスフェート) 30 重量部

(m) BR-31 (第一工業製薬 (株) 製) 5 重量部

(n) 五酸化アンチモン

(日産化学 (株) 製 サンエポック NA-4800) 3 重量部

(j) 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1 重量部

(k) 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン

1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルに炎は着火せずカバーレイフィルムが炭化するのみであり、規格 UL 94 V-0 に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ 角、 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 角および $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であ

った。

【比較例 5】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- | | |
|---|--------|
| (a) 実施例 9 で合成したポリイミド樹脂 | 50 重量部 |
| (b) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) | 10 重量部 |
| (f) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \cong 4$) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックスM-211B) | 40 重量部 |
| (j) 4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン | 1 重量部 |
| (k) 3,3',4,4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン | 1 重量部 |

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎を上げてサンプル上部まで燃焼し、規格UL 94V-0には不合格であった。また、現像性試験の方は、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角および $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【比較例 6】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- | | |
|---|--------|
| (e) 実施例 10 で合成した変性ポリイミド | 60 重量部 |
| (b) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) | 5 重量部 |
| (f) ビスフェノールA EO変性 ($m+n \cong 4$) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックスM-211B) | 35 重量部 |
| (j) 4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン | 1 重量部 |
| (k) 3,3',4,4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン | |

1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎を上げてサンプル上部まで燃焼し、規格UL 94 V-0には不合格であった。

また、現像性試験の方は、 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ 角および $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ 角の微細な穴は現像でき、合格であった。

このようにリン系化合物を材料として用いない感光性カバレイフィルムは、現像はできるが、難燃性規格を満たすことができない。

【比較例 7】

FPC用のドライフィルムタイプの感光性カバレイとして、東レ・DuPont（株）製の感光性ドライフィルムレジスト「パイララックスPC-1500」（厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ ）が上市されている。このフィルムはアクリル系樹脂を主成分として作製されたものである。

この「パイララックスPC-1500」を、ポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、厚み μm 、AHフィルム）に 100°C 、 0.001 Pa で真空ラミネート加工する。次に、 400 nm の光を $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光してから 170°C のオーブンで1時間加熱キュアを行った。

この硬化後の感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎をあげて激しく燃焼し、規格UL 94 V-0には不合格であった。

また、現像性については、現像液として1%炭酸カルシウム水溶液（液温 40°C ）を用い、他の条件は実施例と同じようにして現像性試験を行ったところ、 $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ 角、 $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ 角および $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できており、合格であった。

このようにアクリル系樹脂を主成分とする感光性ドライフィルムレジストは、現像はできるが難燃性に劣り、規格UL 94 V-0を満たすことができない。

以下の実施例 13～16、比較例 8、9、10 は、感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性ドライフィルムレジストおよび三層構造シートの作製、感光性ドライフィルムレジストの評価は難燃性について行った。

(1) 感光性ドライフィルムレジストの作成

可溶性ポリイミド成分を有機溶媒に固形分 30 重量%になるように溶解させた後、ハロゲンを含む化合物、炭素-炭素二重結合を 1 個以上有する（メタ）アクリル系化合物、および光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整する。この感光性樹脂組成物のワニスを PET フィルム（厚み 25 μm ）上に、乾燥後の厚みが 25 μm になるように塗布し、45℃で 5 分、続いて 65℃で 5 分乾燥して有機溶剤を除去するとともに、感光性ドライフィルムレジストを B ステージとした。次いで、保護フィルムとしてポリエチレン樹脂とエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる積水化学（株）製プロテクト（品番 # 6221F）フィルムを感光性フィルム面と接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストを作製した。ラミネート条件は、ロール温度 40℃、ニップ圧は 1500 Pa \cdot m とした。

(2) 感光性ドライフィルムレジストの評価

得られた感光性ドライフィルムレジストについて以下の方法により諸特性の評価を行った。

<ポリイミドフィルムとの積層体の難燃性試験>

プラスチック材料の難燃性試験規格 UL 94 に従い、以下のように難燃性試験を行った。三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を 25 μm 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25AH フィルム）に遮光しながら 100℃、20000 Pa \cdot m でラミネート加工する。次に、400 nm の光を 600 mJ / cm^2 だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで 2 時間加熱キュアを行う。

このように作製したサンプルを寸法 1.27 cm 幅 \times 12.7 cm 長さ \times 50 μm 厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）にカットしたものを 20 本用意する

そのうち10本は①23℃/50%相対湿度/48時間で処理し、残りの10本は②70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件(①、②)につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するものは不合格とした。合格のものはV-0である。

<硬化後の感光性ドライフィルムレジスト単層の難燃性試験>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を35μm厚の圧延銅箔に遮光しながら100℃、20000Pa・mでラミネート加工する。次に、400nmの光を600mJ/cm²だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで2時間加熱キュアを行う。その後、銅箔をエッチング処理により除去し、硬化後の感光性ドライフィルムレジストを単層で得る。このフィルムは20cm×20cmのピン枠にかけて90℃のオーブンで送風乾燥する。

このように作製したサンプルを寸法1.27cm幅×12.7cm長さ×25μm厚みにカットしたものを20本用意し、後は上記ポリイミドフィルムとの積層体の難燃性試験と同様にして、試験を行った。判定方法や合格基準は上記と全く同じである。

<現像性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を電解銅箔35μmのダル面に積層し、遮光しながら100℃、20000Pa・mでラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、400nmの光を1800mJ/cm²だけ露光する。このサンプルの支持

体フィルムを剥離した後、 100°C 2分間加熱処理し、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温 40°C ）で3分間現像した。露光する前にカバーフィルムの上のせるフォトマスクパターンは、 $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 角、 $100\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去する。少なくとも $500\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば、合格とした。

【実施例13】

ポリイミドの原料として、(2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3,3',4,4'-テトラカルボン酸無水物（以下、ESDAと示す）、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下、BAPS-Mと示す）、シリコンジアミン、ジアミノ安息香酸、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン（以下、MBAAと示す）を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

（ポリイミド樹脂の合成）

攪拌機を設置した 500ml のセパラブルフラスコにESDA 17.3 g （ 0.030mol ）、DMF 30 g を入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 5.15 g （ 0.018 mol ）をDMF 9 g に溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010（信越シリコーン製） 7.47 g （ 0.009 mol ）を加え、1時間程度攪拌する。最後に、BAPS-M 1.29 g （ 0.003mol ）を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得ポリアミド溶液をテフロン（R）コートしたバットにとり、真空オーブンで、 200°C 、 660Pa の圧力で2時間減圧乾燥し、 26.40 g の可溶性ポリイミドを得た。こうして合成したポリイミド 15 g をジオキソラン 50 g に溶解させ、 $\text{Sc}=30\%$ のワニスを作製した。

（感光性ドライフィルムレジストの作製）

以下に示す（a）～（f）成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、（1）の

方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

- | | |
|---|-------|
| (a) 上記方法により合成したポリイミド樹脂 | 65重量部 |
| (b) ビスフェノールA E O変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) | 10重量部 |
| (c) TPP (トリフェニルホスフェート) | 20重量部 |
| (d) E O変性トリプロモフェニルアクリレート (第一工業製薬(株)製BR-31) | 5重量部 |
| (e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン | 1重量部 |
| (f) 3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン | 1重量部 |

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体では平均3.0秒で炎は消え、単層では平均4.5秒で消え、いずれも規格UL94V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 角および $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【実施例14】

(変性ポリイミドの合成)

実施例13で合成したポリイミド20.8g (0.020mol) をジオキサラン80gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030gを添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g (0.0264mol) をジオキサラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

- (g) 上記で合成した変性ポリイミド 50重量部
- (b) ビスフェノールA EOV変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート
(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 5重量部
- (h) ビスフェノールA EOV変性 ($m+n \cong 4$) ジアクリレート
(東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 40重量部
- (d) EOV変性トリプロモフェニルアクリレート
(第一工業製薬(株)製BR-31) 5重量部
- (i) 五酸化アンチモン(日産化学(株)製NA-4800) 5重量部
- (e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0.5重量部
- (f) 3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン 0.5重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体では炎を近づけても着火せず、単層では炎は平均2.0秒で消え、いずれも規格UL94V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角および $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【実施例15】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートし

て三層構造シートを作成した。

- (g) 実施例 1.4 と同じ変性ポリイミド 60 重量部
- (b) ビスフェノールA E O変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート
(新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) 10 重量部
- (l) TXP (トリキシレニルホスフェート) 30 重量部
- (i) 五酸化アンチモン (日産化学 (株) 製NA-4800) 5 重量部
- (j) エポキシ樹脂エピコート 828 (油化シェル (株) 製) 3 重量部
- (k) 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 1 重量部
- (e) 4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1 重量部
- (f) 3,3',4,4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体では炎が平均 2.5 秒で消え、単層では平均 4.4 秒で消え、いずれも規格 UL 94V-0 に合格していた。

100×100 μm 角の穴は現像できなかったが、500 μm ×500 μm 角および 200 μm ×200 μm 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【実施例 16】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- (a) 実施例 13 で合成したポリイミド樹脂 40 重量部
- (b) ビスフェノールA E O変性 ($m+n \cong 30$) ジアクリレート
(新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) 5 重量部
- (h) ビスフェノールA E O変性 ($m+n \cong 4$) ジアクリレート
(東亜合成 (株) 製アロニックスM-211B) 40 重量部
- (m) トリス (トリプロモネオペンチル) ホスフェート (大八化学 (株) 製CR-900) 10 重量部

(n) EO変性テトラブロモフェニルビスフェノールAジメタクリレート (第一工業製薬(株)製BR-42M) 5重量部

(i) 五酸化アンチモン

(日産化学(株)製サンエポックNA-4800) 3重量部

(e) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部

(f) 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体でも単層でも炎は着火せず、いずれも規格UL94V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、500 μ m \times 500 μ m角、200 μ m \times 200 μ m角および100 \times 100 μ m角の微細な穴が現像でき、合格であった。

【比較例8】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 実施例13で合成したポリイミド樹脂 50重量部

(b) ビスフェノールA EO変性 (m+n \approx 30) ジアクリレート

(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 10重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 (m+n \approx 4) ジアクリレート

(東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 40重量部

(j) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部

(k) 3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
1重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体、単層フィルムの両方ともサンプルは炎を上げてサンプル上部まで燃焼し、規格UL94V-0には不合格であった。

また、現像性試験の方は、500 μ m \times 500 μ m角、200 μ m \times 200 μ m

角および $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。

このように含ハロゲン化合物またはリン化合物を全く用いないで作製された感光性カバレイフィルムは、現像性は良好であるが難燃性規格を満たすことはできない。

【比較例 9】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- (e) 実施例 14 で合成した変性ポリイミド 60 重量部
- (b) ビスフェノールA E O 変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート
(新中村化学工業 (株) 製 NK エステル A-BPE-30) 5 重量部
- (d) E O 変性トリプロモフェニルアクリレート
(第一工業製薬 (株) 製 BR-31) 35 重量部
- (j) 4,4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1 重量部
- (k) 3,3',4,4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン 1 重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体では炎は平均 1.3 秒で消え、単層では炎は平均 3.5 秒で消え、規格 UL 94V-0 に合格していた。

しかし、現像性試験の方は、 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 角および $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 角、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の微細な穴は現像できていなかった。

このようにアクリル系化合物を全く用いないで作製された感光性カバレイフィルムは、難燃性は良好であるが、現像性に劣る。

【比較例 10】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

- (b) ビスフェノールA E O 変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート

| | |
|--|-------|
| (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) | 30重量部 |
| (h) ビスフェノールA EO変性 ($m+n=4$) ジアクリレート | |
| (東亜合成(株)製アロニックスM-211B) | 40重量部 |
| (n) EO変性テトラブロモフェニルビスフェノールAジメタクリレート(第一工業製薬(株)製BR-42M) | 30重量部 |
| (j) 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン | 1重量部 |
| (k) 3,3',4,4'-テトラ(<i>t</i> -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン | 1重量部 |

この硬化後の感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、ポリイミドフィルムとの積層体、単層フィルムの両方ともサンプルは炎をあげて激しく燃焼し、規格UL 94V-0には不合格であった。

また、現像性試験の方は、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角および $100 \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できており、合格であった。

このようにアクリル系樹脂を主成分とする感光性ドライフィルムレジストは、現像はできるが難燃性に劣り、規格UL 94V-0を満たすことができない。

以下の実施例17、18および比較例11、12、13は、感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、三層構造シートを作製し、感光性ドライフィルムレジストの評価を難燃性、現像性、粘着強度について行った。

(1) 感光性ドライフィルムレジストの作成

可溶性ポリイミド樹脂を有機溶媒に固形分30重量%になるように溶解させた後、アクリレート樹脂、光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整する。この感光性樹脂組成物のワニスをPETフィルム(厚み $25\mu\text{m}$)上に、乾燥後の厚みが $25\mu\text{m}$ になるように塗布し、 45°C で5分、続いて 65°C で5分乾燥して有機溶剤を除去するとともに、感光性ドライフィルムレジストをBステージとした。次いで、保護フィルムとしてポリエチレン樹脂とエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる積水化学(株)製プロテクト(品番#622

1 F) フィルムを感光性フィルム面と接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストを作製した。ラミネート条件は、ロール温度 40°C 、ニップ圧は $1500\text{ Pa}\cdot\text{m}$ とした。

(2) 感光性ドライフィルムレジストの評価

得られた感光性ドライフィルムレジストについて以下の方法により諸特性の評価を行った。

<難燃性試験>

プラスチック材料の難燃性試験規格 UL 94 に従い、以下のように難燃性試験を行った。三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25AHフィルム）に遮光しながら 100°C 、 $20000\text{ Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工する。次に、 400 nm の光を $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、 180°C のオーブンで2時間加熱キュアを行う。

このように作製したサンプルを寸法 1.27 cm 幅 \times 12.7 cm 長さ \times $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）にカットしたものを20本用意する。

そのうち10本は① $23^{\circ}\text{C}/50\%$ 相対湿度 / 48時間で処理し、残りの10本は② 70°C で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件（①、②）につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（10本の平均）で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するものは不合格である。

<現像性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を

電解銅箔（三井金属製3EC-VLP 1オンス）のダル面に積層し、遮光しながら100℃、20000Pa・mでラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、400nmの光を1800mJ/cm²だけ露光する。このサンプルの支持体フィルムを剥離した後、100℃2分間加熱処理し、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温40℃）で3分間現像した。露光する前にカバーフィルムの上にのせるフォトマスクパターンは、500μm×500μm角、200μm×200μm角、100μm×100μm角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去する。少なくとも500μm×500μm角の穴が現像できていれば、合格とした。

〈粘着強度〉

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を電解銅箔（三井金属製3EC-VLP 1オンス）の平滑面に積層し、遮光しながら100℃、20000Pa・mでラミネート加工した。

ピール接着強度は、JIS C 6481の引き剥がし強度（180度）に準じて行った。ただし、幅は、1cm幅で測定し、銅箔と感光性ドライフィルムレジストの粘着強度を測定した。

【実施例17】

ポリイミドの原料として、(2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3,3',4,4'-テトラカルボン酸無水物（以下、ESDAと示す）、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン（以下、BAPS-Mと示す）、シリコンジアミン、ジアミノ安息香酸、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン（以下、MBAAと示す）を用いた。溶媒として、N,N'-ジメチルホルムアミド（DMF）およびジオキソランを用いた。

（ポリイミド樹脂の合成）

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA 17.3g（0.030mol）、DMF 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる

。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 5.15 g (0.018 mol)をDMF 9 gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010 (信越シリコン製) 7.47 g (0.009 mol)を加え、1時間程度攪拌する。最後に、BAPS-M 1.29 g (0.003 mol)を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40 gの可溶性ポリイミドを得た。

こうして合成したポリイミド15 gをジオキソラン50 gに溶解させ、Sc (固形分濃度) = 30%のワニスを作製した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) フェニルシロキサン

| | |
|-------------|--------|
| 信越化学製 KF 56 | 25 重量部 |
| KR 211 | 5 重量部 |

(b) 炭素-炭素二重結合を有する化合物

| | |
|--|--------|
| ビスフェノールA EO変性 (m+n=30) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) | 10 重量部 |
| 東亜合成株式会社 アロニックスM-215 | 10 重量部 |

(c) 光反応開始剤

| | |
|---|-------|
| 3,3',4,4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン | 1 重量部 |
| 4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン | 1 重量部 |

| | |
|------------------------|--------|
| (d) 上記方法により合成したポリイミド樹脂 | 50 重量部 |
|------------------------|--------|

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4秒で消え、規格UL 94 V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。粘着強度は $15\text{Pa} \cdot \text{m}$ であった。

【実施例18】

(変性ポリイミドの合成)

実施例17で合成したポリイミド 20.8g (0.020mol)をジオキソラン 80g に溶解し、4-メトキシフェノールを 0.030g を添加し、 60°C のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル 3.75g (0.0264mol)をジオキソラン 5g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン 0.01g を添加し 60°C で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) フェニルシロキサン

| | |
|-------------|-------|
| 信越化学製 KF 56 | 25重量部 |
| KR 211 | 5重量部 |

(b) 炭素-炭素二重結合を有する化合物

| | |
|--|-------|
| ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) | 10重量部 |
| 東亜合成株式会社 アロニックスM-215 | 10重量部 |

(c) 光反応開始剤

| | |
|--|------|
| 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン | 1重量部 |
| 4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン | 1重量部 |

(d) 上記方法により合成したポリイミド樹脂

50重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎は平均4秒で消え、規格UL 94 V-0に合格していた。

また、現像性試験を行ったところ、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。粘着強度は、 $30\ \text{Pa} \cdot \text{m}$ であった。

【比較例11】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(b) 炭素-炭素二重結合を有する化合物

ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート
(新中村化学工業(株) 製NKエステルA-BPE-30) 10重量部
ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 4$) ジアクリレート
(東亜合成(株) 製アロニックスM-211B) 40重量部

(c) 光反応開始剤

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部
3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
1重量部

(d) 実施例17で合成したポリイミド樹脂 50重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎を上げてサンプル上部まで燃焼し、規格UL 94 V-0には不合格であった。

また、現像性試験の方は、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。粘着強度は、 $15\ \text{Pa} \cdot \text{m}$ であった。

【比較例12】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(b) 炭素-炭素二重結合を有する化合物

ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート

(新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 5重量部

ビスフェノールA EO変性 ($m+n=4$) ジアクリレート

(東亜合成(株)製アロニックスM-211B) 35重量部

(C) 光反応開始剤

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1重量部

f v 3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン
1重量部

(d) 実施例18で合成した変性ポリイミド 60重量部

この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎を上げてサンプル上部まで燃焼し、規格UL94V-0には不合格であった。

また、現像性試験の方は、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴は現像できなかったが、 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 角および $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角の微細な穴は現像でき、合格であった。

このようにフェニルシロキサン系化合物を材料として用いない感光性カバーレイフィルムは、現像はできるが、難燃性規格を満たすことができない。粘着強度は、 $5\text{Pa} \cdot \text{m}$ であった。

【比較例13】

FPC用のドライフィルムタイプの感光性カバーレイとして、Dupont(株)製の感光性ドライフィルムレジスト「パイララックスPC-1500」(厚み $50\mu\text{m}$)が上市されている。このフィルムはアクリル系樹脂を主成分として作製されたものである。

この「パイララックスPC-1500」を、ポリイミドフィルム(鐘淵化学工業(株)製、厚み $25\mu\text{m}$ 、AHフィルム)に 100°C 、 0.001Pa で真空ラミネート加工する。次に、 400nm の光を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光してから 170°C のオーブンで1時間加熱キュアを行った。

この硬化後の感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、サンプルは炎をあげて激しく燃焼し、規格UL94V-0には不合格であった。

また、現像性については、現像液として1%炭酸カルシウム水溶液（液温40℃）を用い、他の条件は実施例と同じようにして現像性試験を行ったところ、500μm×500μm角、200μm×200μm角および100μm×100μm角の微細な穴が現像できており、合格であった。

このようにアクリル系樹脂を主成分とする感光性ドライフィルムレジストは、現像はできるが難燃性に劣り、規格UL94V-0を満たすことができない。粘着強度は、30Pa・mであった。

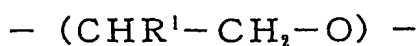
産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジストは、特に電子材料の分野で使用されるプリント基板用あるいは、ハードディスク用サスペンションに用いることができ、直接にFPCに積層することが可能である。

具体的には、耐熱性などの諸特性に優れ、アルカリにより現像可能な、感光性ドライフィルムレジストを提供することができる。

特には、可溶性のポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物を主成分として用い、光反応開始剤および／または増感剤を必須成分とする。これにより、微細なパターンを形成することができ、優れた電気絶縁性、耐熱性、機械特性を有するために、フィルム状のフォトレジストおよび絶縁保護フィルム永久フォトレジストとして、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバーレイフィルムにも好適に用い得る。

特には、炭素-炭素二重結合を有する化合物は、



で示す繰り返し単位（ただし、R¹は、水素もしくはメチル基、もしくはエチル基）を持つアクリレート化合物が好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物を用いたドライフィルムレジストは、ドライフィルムであるために取り扱い易く、FPCの製造工程において、液状樹脂による感光性カバーレイ作製に必要な乾燥工程が不要である。すなわち、回路を形成

した基板に感光性カバレイフィルムをラミネートしてから、所望のパターンを露光し、露光部を硬化させて硬化膜を形成する。その後、現像して未露光部を除去し、硬化膜が分解せずかつ有機溶媒が蒸発しうる温度で熱処理することにより、所望のパターンを形成する。また、ラミネート温度が比較的低いために、基板を痛めることなく耐熱性・機械特性に優れたカバレイフィルムを形成できる。

したがって、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、フレキシブルプリント基板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分などの電子回路の保護膜に適している。

また、上記に示したように本発明による感光性樹脂組成物は、ドライフィルムレジストに用いることができ、プラスチック材料の難燃性規格UL 94 V-0を満たす難燃性を有し得る。特に、可溶性ポリイミド、アクリル系化合物を主成分として用い、光反応開始剤および／または増感剤を必須成分とし、リン化合物、ハロゲン含有化合物、またはフェニルシロキサンなどの難燃性を付加する化合物を含有する。

本発明による感光性ドライフィルムレジストは、ポリイミドフィルムとの積層状態であっても、感光性ドライフィルムレジストが単層の状態であっても、プラスチック材料の難燃性規格UL 94 V-0を満たす難燃性を有する。

したがって、フィルム状のフォトレジストおよび絶縁保護フィルム永久フォトレジストとして、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバレイフィルムにも好適に用い得る。

請 求 の 範 囲

1. 可溶性ポリイミド、

炭素－炭素二重結合を有する化合物、

および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とする、感光性樹脂組成物。

2. 可溶性ポリイミド、

炭素－炭素二重結合を有する化合物、

および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とし、さらに、リンを含む化合物を含む、感光性樹脂組成物。

3. 可溶性ポリイミド、

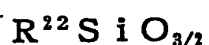
炭素－炭素二重結合を有する化合物、

および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とし、さらに、ハロゲンを含む化合物を含む、感光性樹脂組成物。

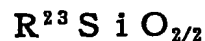
4. 可溶性ポリイミド、

炭素－炭素二重結合を有する化合物、

および光反応開始剤および／または増感剤、を必須成分とし、さらに、



及び／又は

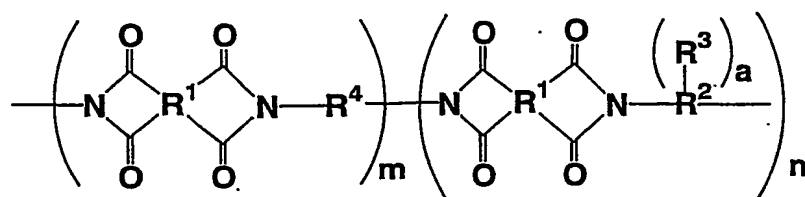


(R^{22} 、 R^{23} は、フェニル基、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基から選択される。)

で表される構造単位を有するフェニルシロキサン、

を含む、感光性樹脂組成物。

5. 前記可溶性ポリイミドが、下記一般式(1)で表される構造単位を1重量%以上有する、請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。(但し、式中 R^1 は4価の有機基、 R^2 は $a+2$ 価の有機基、 R^3 は1価の有機基、 R^4 は2価の有機基、 a は1~4の整数、式中、 m は0以上の整数、 n は1以上の整数。)

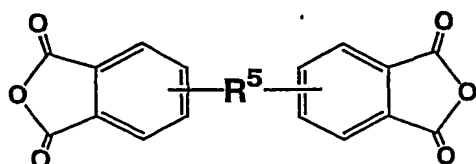


一般式(1)

6. 前記可溶性ポリイミドが、エポキシ基を有する化合物で変性したエポキシ変性ポリイミドである、請求項5記載の感光性樹脂組成物。

7. 前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^1 が、芳香族環を1~3個有するか脂環式である、1種又は2種以上の4価の有機基である、請求項5または請求項6に記載する感光性樹脂組成物。

8. 前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^1 で表される酸二無水物残基の少なくとも10モル%以上が一般式(2)



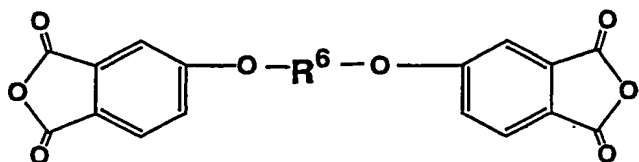
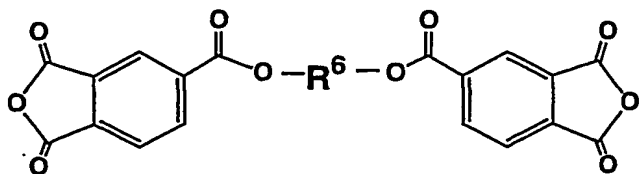
一般式(2)

(式中、 R^5 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-R^6-O-$ 、

—(C=O)—O—R⁶—O—(C=O)—を表す。)

から選ばれる酸二無水物の残基である、請求項 7 に記載する感光性樹脂組成物。

9. 前記可溶性ポリイミドの一般式 (1) 中の R¹ で表される酸二無水物残基の少なくとも 10 モル%以上が、群 (I)

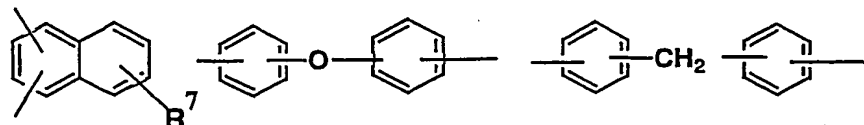
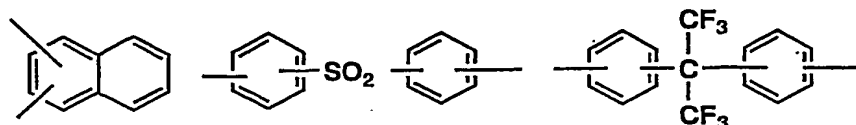
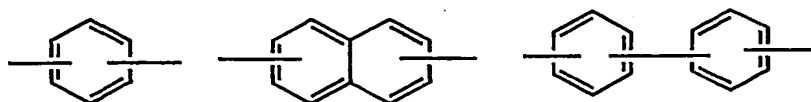


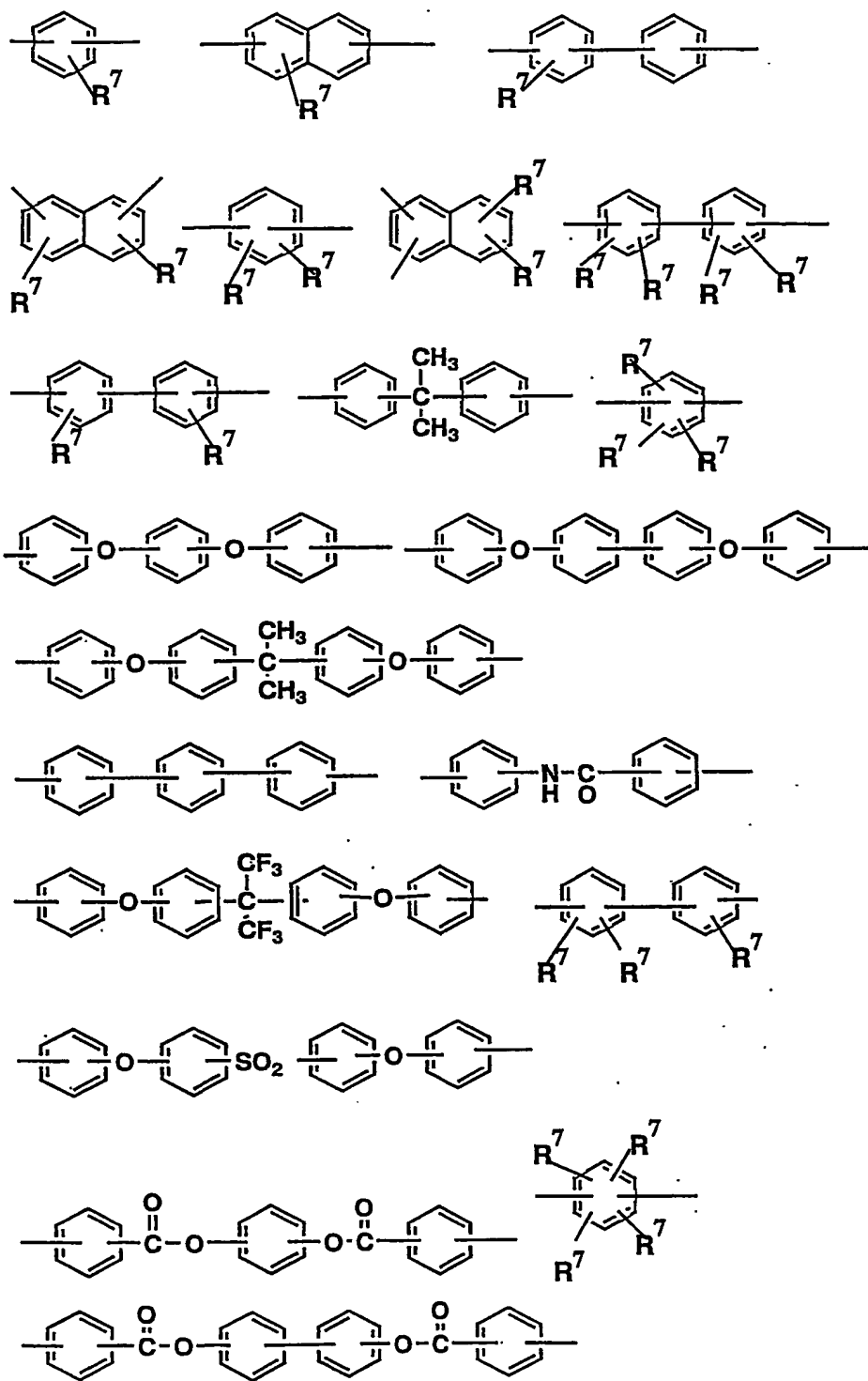
群 (I)

(式中、R⁶は、下記群 (II) から選択される 2 価の有機基、R⁷ は、水素、ハロゲン、メトキシ、C1～C16 のアルキル基を示す。p は、1 から 20 の整数を表す。)

から選択される酸二無水物の残基である、請求項 8 に記載する感光性樹脂組成物。

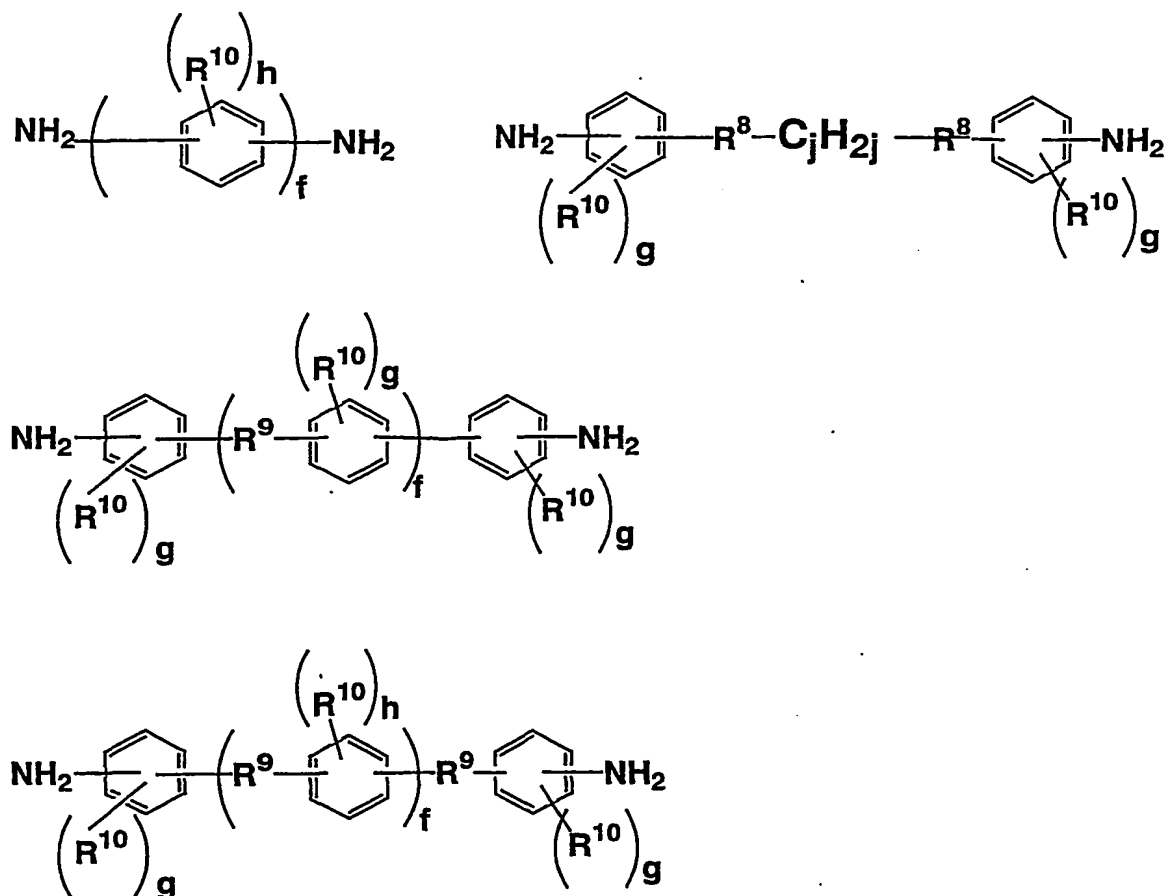
—CH₂C(CH₃)₂CH₂—,




$$-C_qH_{2q}-, \quad (q \text{ は、} 1 \sim 20 \text{ の整数})$$

群 (I I)

10. 前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^2 が、下記群(III)、



群 (III)

(式中、 R^8 は、同一または異なって、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(O=)C-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ を、

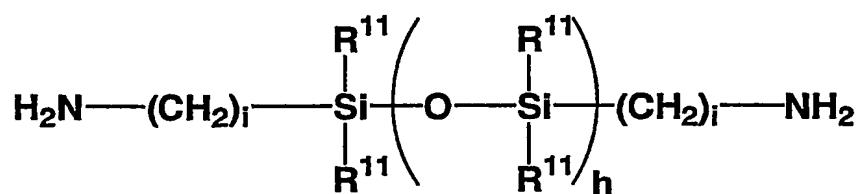
R^9 は、同一または異なって、単結合、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_r-$ (r は、1~20の整数)、 $-NHCO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ を、

R^{10} は同一または異なって、水素、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン、メトキシ基、C1~C5のアルキル基を、

fは0, 1, 2, 3, 4を、gは、0, 1, 2, 3, 4を、jは、1～20の整数を示す。) から選択されるジアミンの残基を含む、請求項5または請求項6に記載する感光性樹脂組成物。

11. 前記可溶性ポリイミドが、前記群 (I I I) で表されるジアミンを、全ジアミン中5～95モル%用いて得られる、請求項10記載の、感光性樹脂組成物。

12. 前記可溶性ポリイミドの一般式 (1) 中のR⁴が、下記一般式 (3) ; で表されるシロキサンジアミンの残基を含む、請求項5または請求項6記載の感光性樹脂組成物。



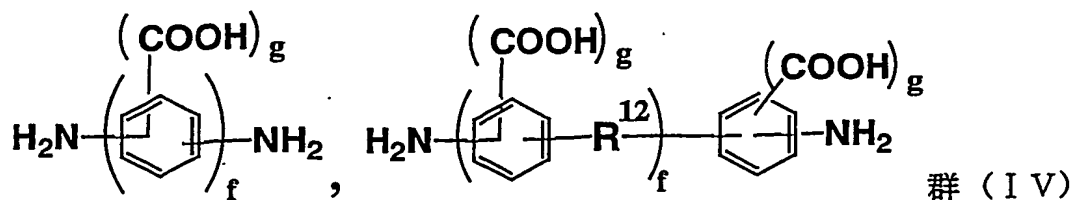
一般式 (3)

(式中、R¹¹は、C1～C12のアルキル基或いはフェニル基、iは1～20の整数、hは1～40の整数を示す。)

13. 前記可溶性ポリイミドが、前記一般式 (3) で表されるシロキサンジアミンの残基を、全ジアミン残基中5～70モル%含有している、請求項12記載の感光性樹脂組成物。

14. 前記可溶性ポリイミドの一般式 (1) 中のR³が、水酸基またはカルボキシ基を含む、請求項10に記載する感光性樹脂組成物。

15. 前記可溶性ポリイミドの一般式(1)中の R^2 が群(IV)



(但し、式中 f は1～3の整数、 g は1～4の整数、 R^{12} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ から選ばれる2価の有機基を表す。)

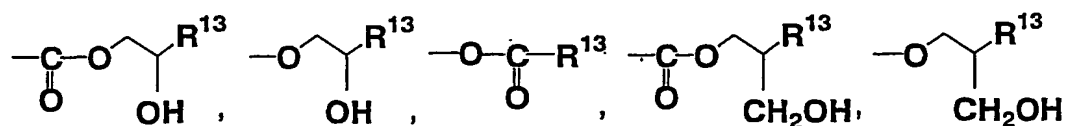
から選択されるジアミンの残基である、請求項14に記載する感光性樹脂組成物

16. 前記可溶性ポリイミドが、 COOH 当量が300～3000である、請求項15記載の感光性樹脂組成物。

17. 一般式(1)中の R^3 が、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物の残基である、請求項5に記載する感光性樹脂組成物。

18. 一般式(1)中の R^3 が、エポキシ基と炭素-炭素二重結合を有する化合物、またはエポキシ基と炭素-炭素三重結合を有する化合物の残基である、請求項17に記載する感光性樹脂組成物。

19. 一般式(1)中、 R^3 は下記群(V)：で表される有機基)



群 (V)

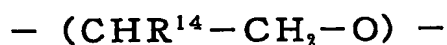
(式中 R^{15} は、エポキシ基、炭素—炭素三重結合、または炭素—炭素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の官能基を有する1価の有機基)から選択される有機基を含む構造単位を含む1価の有機基である可溶性ポリイミドを1重量%以上有する、請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

20. 前記 COOH 当量が300～3000である可溶性ポリイミドをエポキシ基を有する化合物で変性した変性ポリイミドである、請求項19記載の感光性樹脂組成物。

21. 前記炭素—炭素二重結合を有する化合物が、1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素—炭素二重結合を2個以上有する化合物である、請求項5または請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

22. 前記炭素—炭素二重結合を有する化合物が、芳香環、複素環から選択される少なくとも1種以上を1分子中に1個以上有するアクリル系化合物である、請求項21記載の感光性樹脂組成物。

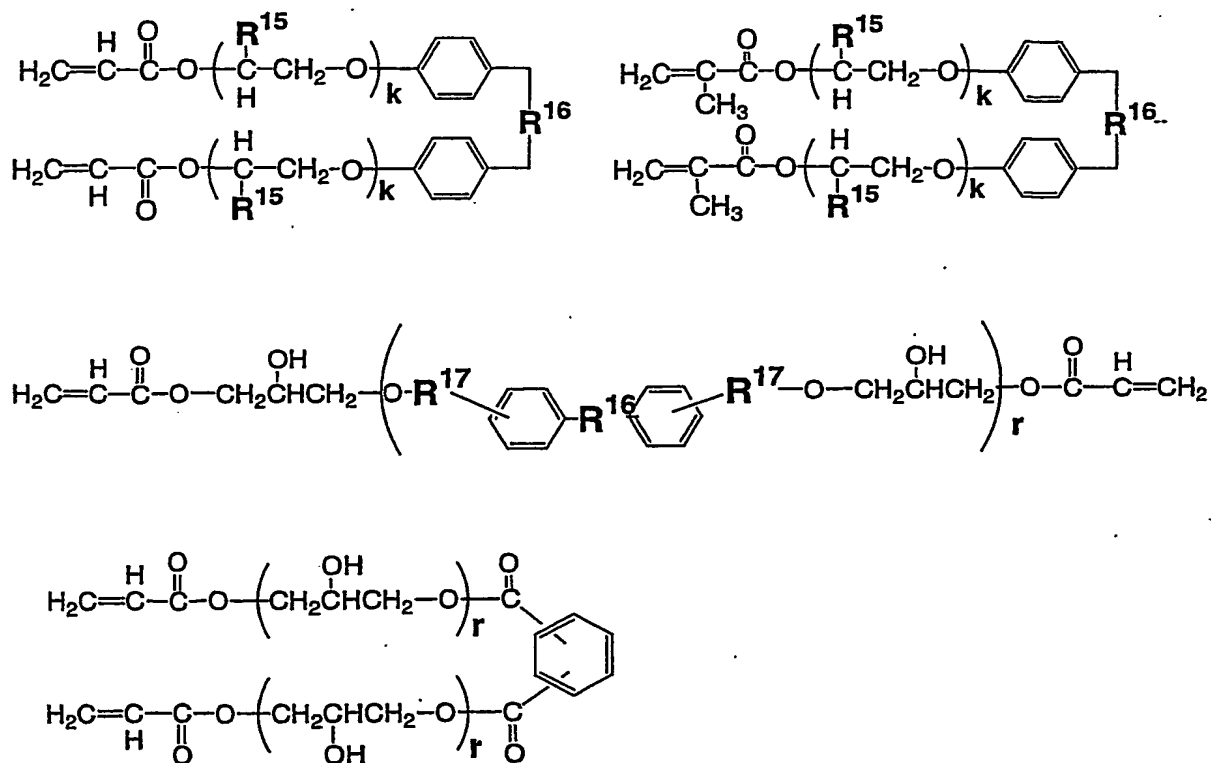
23. 前記1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素—炭素二重結合を2個以上有する化合物が、一分子中に



(ただし、 R^{14} は、水素もしくはメチル基、もしくはエチル基)

で示される繰り返し単位を6個以上40個以下持つ化合物を含有する、請求項22に記載する感光性樹脂組成物。

24. 前記1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物が、下記群(VI)：



群(VI)

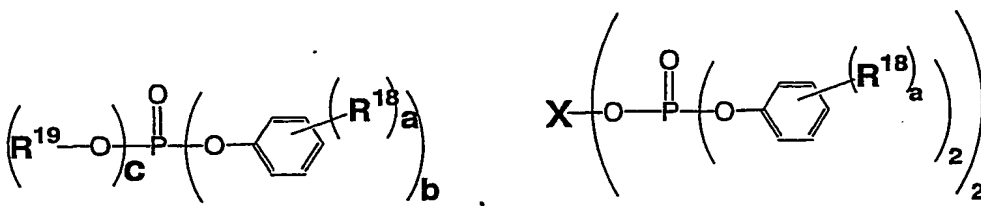
(ただし、式中 R^{15} は水素もしくはメチル基、もしくはエチル基、 R^{16} は2価の有機基、 R^{17} は単結合もしくは2価の有機基、 k は同一または異なって2から20までの整数、 r は同一または異なって1から10までの整数)

から選択される少なくとも1種の化合物を含有する、請求項23に記載する感光性樹脂組成物。

25. 前記リンを含有する化合物が、リン含量5.0重量%以上である化合物である、請求項2、請求項5、または請求項6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

26. 前記リンを含有する化合物が、リン酸エステルまたは縮合リン酸エステル、または亜リン酸エステル、またはホスフィンオキサイド、またはホスフィンである、請求項25に記載の感光性樹脂組成物。

27. 前記リンを含有する化合物が、群(VII)：



群(VII)

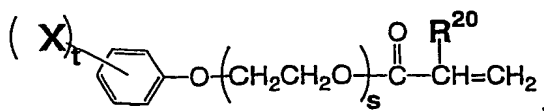
(ただし、式中 R^{18} はメチル基、 R^{19} はアルキル基、Xは2価の有機基、aは0から3までの整数、bおよびcは $b+c=3$ を満たし、かつbが2または3である整数)

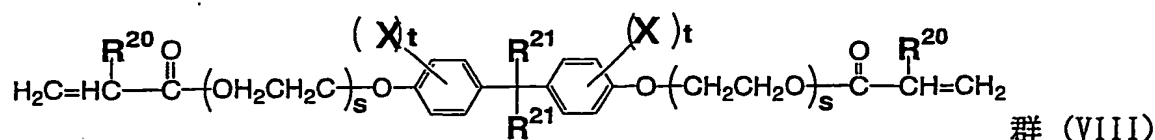
で表される、芳香環を2つ以上有するリン酸エステルである、請求項26に記載の感光性樹脂組成物。

28. 前記ハロゲン含有する化合物が、ハロゲン含量15重量%以上である化合物である、請求項3、請求項5、または請求項6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

29. 前記ハロゲン含有する化合物が、含ハロゲン(メタ)アクリル系化合物、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上である、請求項28に記載の感光性樹脂組成物。

30. 前記ハロゲン含有する化合物が、下記群(VIII)：





(ただし、式中Xはハロゲン基、 R^{20} および R^{21} は水素もしくはメチル基、 s は0から10までの整数、 t は同一または異なって1から5までの整数)で表される(メタ)アクリル系化合物である、請求項29に記載の感光性樹脂組成物。

31. 前記光反応開始剤がg線またはi線で、ラジカル発生能を有することを特徴とする請求項5または6に記載の感光性樹脂組成物。

32. 露光後、アルカリ溶液により現像可能である、請求項5または請求項6記載の感光性樹脂組成物。

33. (可溶性ポリイミド、炭素-炭素二重結合を有する化合物、光反応開始剤及び/または増感剤)の合計量に対し、可溶性ポリイミドが5~90重量%、炭素-炭素二重結合を有する化合物が5~90重量%、光反応開始剤及び/または増感剤が0.001~10重量%、含まれる、請求項1、請求項5、または請求項6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

34. (可溶性ポリイミド、リンを含有する化合物、炭素-炭素二重結合を含有する化合物、光反応開始剤及び/または増感剤)の合計量に対し、前記可溶性ポリイミドが、5~90重量%、リンを含有する化合物を5~90重量%、炭素-炭素二重結合を含有する化合物が5~90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤が0.001~10重量%含まれる、請求項2、請求項26、または請求項27のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

35. (可溶性ポリイミド、ハロゲンを含む化合物、炭素-炭素二重結合を含む化合物、光反応開始剤及び/または増感剤)の合計量に対し、前記可溶性ポリイミドが5~90重量%、ハロゲンを含む化合物が5~90重量%、炭素-炭素二重結合を含む化合物が5~90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤が0.001~10重量%添加する、請求項3、請求項29、または請求項30のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

36. さらに、三酸化アンチモンおよび/または五酸化アンチモンを、0.1~10重量%含有してなる、請求項35に記載の感光性樹脂組成物。

37. 前記可溶性ポリイミドを、(可溶性ポリイミド成分、炭素-炭素二重結合を含む化合物成分、および光反応開始剤および/または増感剤成分、フェニルシロキサン成分の合計量)の5~90重量%、炭素-炭素二重結合を含む化合物を5~90重量%、さらに光反応開始剤および/または増感剤を0.001~10重量%、フェニルシロキサンを含む化合物を、5~90重量%添加する、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。

38. 請求項5または請求項6に記載の感光性樹脂組成物から得られる、感光性ドライフィルムレジスト。

39. Bステージ状態の圧着可能温度が、20℃~150℃である、請求項38に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

40. 硬化後の熱分解開始温度が300℃以上である、請求項38に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

41. 感光性ドライフィルムレジストに含有される感光性樹脂組成物の銅に対する、20℃における粘着強度が5Pa・m以上である、請求項38または請求項

39に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

42. 硬化温度が200℃以下である、請求項41に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

43. 請求項5または請求項6に記載の感光性樹脂組成物とポリイミドフィルムとの積層体からなり、プラスチック材料の難燃性試験規格UL94V-0を満たす、感光性ドライフィルムレジスト。

44. 請求項5または請求項6に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性ドライフィルムレジストであって、アルカリ溶液で現像できる、感光性ドライフィルムレジスト。

45. 請求項37乃至請求項42のいずれかに記載の感光性ドライフィルムレジストと支持体フィルムが積層されてなる、二層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジスト。

46. 請求項45記載の二層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジストと保護フィルムが積層された三層構造シートからなる、感光性ドライフィルムレジスト。

47. 請求項45または請求項46に記載の感光性ドライフィルムレジストを用いてなる、フレキシブルプリント配線板用感光性カバーレイフィルム。

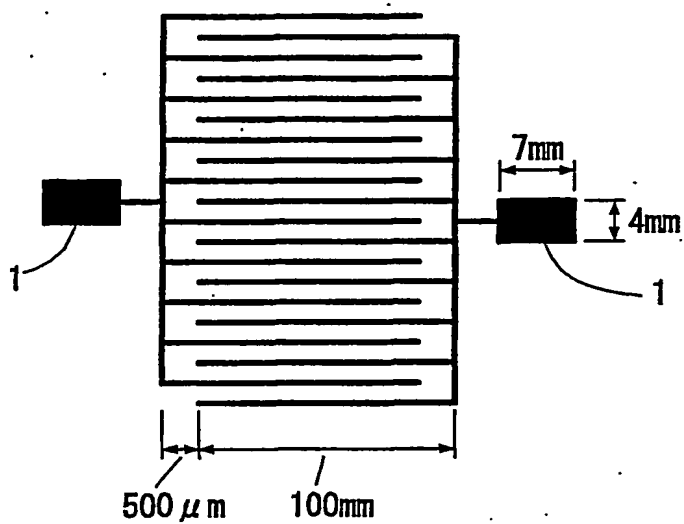
48. フレキシブルプリント配線板用感光性カバーレイフィルムに用いる、請求項45または請求項46に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

49. 請求項45または請求項46に記載の感光性ドライフィルムレジストを用いてなる、パソコンのハードディスク装置のヘッド用感光性カバーレイフィルム。

50. パソコンのハードディスク装置のヘッド用感光性カバーレイフィルムに用いる、請求項45または請求項46に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

51. 請求項45または請求項46に記載の感光性ドライフィルムレジストが接着剤を介さずに直接にプリント基板に積層されたプリント基板。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/037, G03F7/004, C08F2/50, C08G73/10, C08F20/20,
C08F283/04, C08F290/14, C08F299/02, H05K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/037, G03F7/004, C08F2/50, C08G73/10, C08F20/20,
C08F283/04, C08F290/14, C08F299/02, H05K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|------------------------------------|
| X | JP 11-288087 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), | 1-11, 14, 21-37 |
| Y | Full text (Family: none) | 12, 13, 15-20, 38-51 |
| X | JP 5-339373 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), | 1, 5, 7-16, 21, 31-33, 38-51 |
| Y | Full text (Family: none) | 2-4, 6, 17-20, 22-30, 34-37 |
| X | EP 822229 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 February, 1998 (04.02.98), | 1, 3, 5, 21-24, 28, 29, 31-33 |
| Y | Full text & JP 8-286374 A & US 6310135 B & WO 96/33239 A | 2, 4, 6-20, 25-27, 30, 34-51 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2002 (03.09.02)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2002 (24.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|--|
| X | US 4656116 A (Ciba-Geigy Corp.), 07 April, 1987 (07.04.87), Full text | 1, 3, 5, 7-13, 21, 28, 31-33, 35 |
| Y | & JP 60-155277 A & EP 141781 A | 2, 4, 6, 14-20, 22-27, 29, 30, 34, 36-51 |
| X | EP 755962 A (Ube Industries, Ltd.), 29 January, 1997 (29.01.97), Full text | 1, 5, 7-13, 31-33 |
| Y | & JP 9-100350 A & US 6096480 A | 2-4, 6, 14-30, 34-51 |
| X | EP 317941 A (Hoechst Celanese Corp.), 31 May, 1989 (31.05.89), Full text | 1, 5, 7-13, 21-24, 31-33, 38-51 |
| Y | & JP 2-870 A & US 4803147 A | 2-4, 6, 14-20, 25-30, 34-37 |
| P, X | JP 2001-255657 A (Toto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 September, 2001 (21.09.01), Full text | 1, 5, 7, 10, 11, 15, 16, 21, 31-33 |
| P, Y | (Family: none) | 2-4, 6, 8, 9, 12-14, 17-20, 22-30, 34-51 |
| P, X | JP 2001-335619 A (Kaneka Corp.), 04 December, 2001 (04.12.01), Full text | 1, 5-24, 31-33, 38-51 |
| P, Y | (Family: none) | 2-4, 25-30, 34-37 |
| E, X | JP 2002-162740 A (Kaneka Corp.), 07 June, 2002 (07.06.02), Full text | 1-3, 5-26, 31-35, 38-51 |
| E, Y | (Family: none) | 4, 27-30, 36, 37 |

| | | |
|--|---|---|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/037, G03F7/004, C08F2/50, C08G73/10, C08F20/20, C08F283/04, C08F290/14, C08F299/02, H05K3/00 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/037, G03F7/004, C08F2/50, C08G73/10, C08F20/20, C08F283/04, C08F290/14, C08F299/02, H05K3/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | JP 11-288087 A (日立化成工業株式会社) 1999. 10. 19, 全文 (ファミリーなし) | 1-11, 14, 21-37 12, 13, 15-20, 38-51 |
| X Y | JP 5-339373 A (日立化成工業株式会社) 1993. 12. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1, 5, 7-16, 21, 31-33, 38-51 2-4, 6, 17-20, 22-30, 34-37 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | |
| の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 03.09.02 | | 国際調査報告の発送日 24.09.02 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 佳与子 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3273 | | 2M 9019 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|---|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | EP 822229 A (NIPPON ZEON CO., LTD) 1998. 02. 04, 全文 & JP 8-286374 A & US 6310135 B & WO 96/33239 A | 1, 3, 5, 21-24, 28, 29, 31-33 2, 4, 6-20, 25- 27, 30, 34-51 |
| X Y | US 4656116 A (Ciba-Geigy Corporation) 1987. 04. 07, 全文 & JP 60-155277 A & EP 141781 A | 1, 3, 5, 7-13, 21, 28, 31-33, 35 2, 4, 6, 14-20, 22-27, 29, 30, 34, 36-51 |
| X Y | EP 755962 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 1997. 01. 29, 全文 & JP 9-100350 A & US 6096480 A | 1, 5, 7-13, 31- 33 2-4, 6, 14-30, 34-51 |
| X Y | EP 317941 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 1989. 05. 31, 全文 & JP 2-870 A & U S 4803147 A | 1, 5, 7-13, 21- 24, 31-33, 38- 51 2-4, 6, 14-20, 25-30, 34-37 |
| PX PY | JP 2001-255657 A (東都化学工業株式会社) 2001. 09. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1, 5, 7, 10, 11, 15, 16, 21, 31- 33 2-4, 6, 8, 9, 12 -14, 17-20, 22 -30, 34-51 |
| PX PY | JP 2001-335619 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 12. 04, 全文 (ファミリーなし) | 1, 5-24, 31-33, 38-51 2-4, 25-30, 34-37 |
| EX EY | JP 2002-162740 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 06. 07, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 5-26, 31- 35, 38-51 4, 27-30, 36, 37 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)